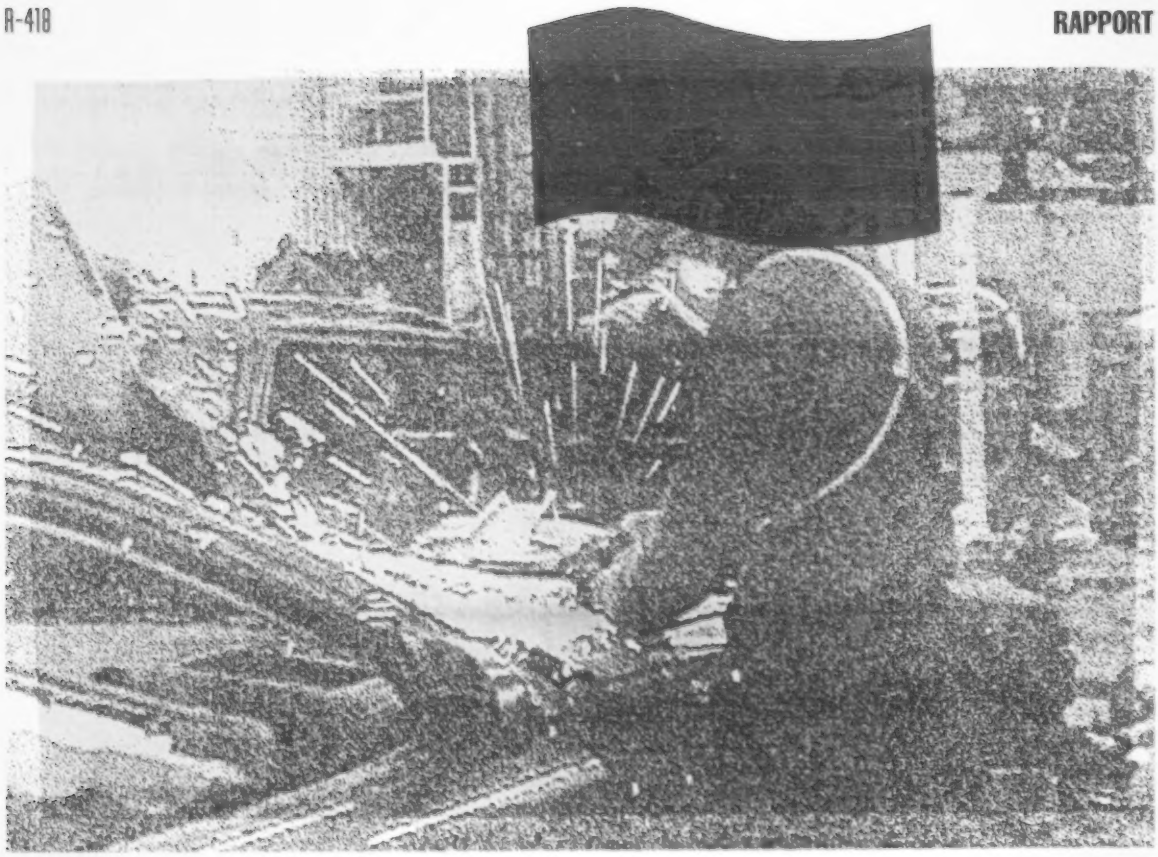
Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane

ÉTUDES ET RECHERCHES

Michel Boutin
Jacques Lesage
Claude Ostiguy
Michel J. Bertrand

R-418

RAPPORT



irsst

105-06247/

Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES
travaillent pour vous !

MISSION

- Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

POUR EN SAVOIR PLUS...

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.
www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CSST.
Abonnement : 1-877-221-7046

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1551
Télécopieur : (514) 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, mai 2005

Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane

ÉTUDES ET RECHERCHES

RAPPORT

Michel Boutin[1,2], Jacques Lesage[1],
Claude Ostiguy[3] et Michel J. Bertrand[2]

[1]Services et expertises de laboratoire, IRSST
[2]Université de Montréal
[3]Direction des opérations, IRSST

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca

Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMEMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

1 SOMMAIRE

La majorité des peintures automobile sont constituées de polyuréthanes. Ces polymères sont obtenus en faisant réagir des isocyanates avec des alcools. Lors de leur dégradation thermique, les polyuréthanes peuvent régénérer des isocyanates. Ces substances peuvent induire de l'asthme, des dermatites, des conjonctivites et des intoxications aiguës. Au Québec, plusieurs milliers de travailleurs sont susceptibles d'être exposés à la dégradation thermique de peintures automobile lors d'opérations de soudure, de meulage ou de coupe de pièces de carrosserie. Une approche systémique, permettant d'étudier les différentes phases de la combustion des polymères, a été développée et appliquée à la peinture automobile. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les isocyanates susceptibles d'être générés lors de la combustion de la peinture.

La première étape de l'approche systémique consistait à effectuer la pyrolyse du polymère dans la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse (Py/MS). Cette expérience, effectuée sous vide, a permis d'identifier les isocyanates générés lors du craquage thermique de la peinture. De l'isocyanate de méthylène, d'éthylène, de propyle et de butyle ainsi que de l'acide isocyanique ont été détectés. Pour réaliser les expériences de Py/MS, l'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB) a été utilisée pour sa propriété de réduire considérablement la fragmentation survenant lors de l'ionisation, ce qui a facilité l'interprétation des résultats.

La deuxième étape de l'approche systémique consistait à pyrolyser la peinture, en atmosphère inerte, dans une fournaise de laboratoire de type DIN 53436. Lors de cette expérience, effectuée à pression atmosphérique, les isocyanates générés lors du craquage thermique sont demeurés dans le milieu réactionnel suffisamment longtemps pour qu'une fraction de ces derniers puisse se transformer suite à des réactions intra- ou intermoléculaires. L'acide isocyanique (HNCO), le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI), les isocyanates aliphatiques linéaires allant de l'isocyanate de méthyle (Me-i) à l'isocyanate de n-hexyle (Hex-i), les isocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène et différents isomères de structures de ces substances ont pu être ainsi détectés.

Lors de la troisième étape de l'approche systémique, la combustion de la peinture, avec flamme, a été effectuée dans la fournaise DIN 53436 pour observer l'effet de l'oxygène sur l'émission des isocyanates. Uniquement les isocyanates détectés lors de l'étape précédente ont été observés, mais à de plus faibles concentrations.

Une technique d'échantillonnage permettant de collecter les huit isocyanates (HNCO, HDI, Me-i à Hex-i) émis le plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture a été développée et validée en laboratoire. Cette technique utilise des cassettes contenant deux filtres de fibre de verre imprégnés d'un agent de dérivation, le 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP). L'analyse des dérivés MOPIP des isocyanates est effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse et les limites de détection pour les différents isocyanates se situent entre 0,37 et 0,60 µg de fonctions NCO par m^3 d'air.

2 REMERCIEMENTS

Cette activité de recherche, subventionnée par l'IRSST, a principalement été réalisée à l'IRSST par M. Michel Boutin dans le cadre de ses études de maîtrise et de doctorat (U. Montréal-IRSST). Les trois autres co-auteurs de cette étude ont agi à titre de co-directeurs de la thèse.

Les auteurs tiennent à souligner les contributions de M. Jürgen Pauluhn (Bayer, Allemagne), Mme Lucie René (IRSST), M. Yves Cloutier (IRSST), M. Stephan Obarewickz (IRSST), M. Sébastien Gagné (IRSST), Mme Lucille Richard (IRSST), M. Michaël Evans (U. Montréal) et M. Bernard Caron (IRSST) à la réalisation de cette étude de même que l'apport financier de l'IRSST, du CRSNG, du FQRNT et de l'*International Institute for Isocyanates* (III). De plus, le support technique et instrumental de Dephy Technologies Inc. ainsi que les échantillons de peinture produits par la compagnie Bayer (Coatings Division, Pittsburgh, PA) selon nos spécifications ont été grandement appréciés.

TABLE DES MATIÈRES

1 SOMMAIRE 1

2 REMERCIEMENTS 2

3 INTRODUCTION 5

3.1 GÉNÉRALITÉS 5

3.2 ISOCYANATES 5

3.3 POLYOLS UTILISÉS DANS LA SYNTHÈSE DES POLYURÉTHANES 13

3.4 DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYURÉTHANES 13

4 OBJECTIFS DE LA RECHERCHE 17

5 HYPOTHÈSES DE TRAVAIL 18

6 DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE 19

6.1 IDENTIFICATION DES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA COMBUSTION DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 19

6.2 DÉVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UNE TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA COMBUSTION DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 20

7 INSTRUMENTATION 22

7.1 PY/MAB-TOF 22

7.2 FOURNAISE DE LABORATOIRE DIN 53436 24

8 MÉTHODES 28

8.1 APPROCHE SYSTÉMIQUE POUR L'IDENTIFICATION DES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA COMBUSTION DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 28

8.2 ÉLABORATION ET VALIDATION D'UNE TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 29

9 RÉSULTATS ET DISCUSSION 31

9.1 APPROCHE SYSTÉMIQUE POUR L'IDENTIFICATION DES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA COMBUSTION DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 31

9.2 ÉLABORATION ET VALIDATION D'UNE TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LES ISOCYANATES GÉNÉRÉS LORS DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE LA PEINTURE AUTOMOBILE 37

10 CONCLUSION 40

11 TRAVAUX FUTURS 41

12 REFERENCES 42

13 DIFFUSION ET EXPLOITATION DES RESULTATS A DATE 50

13.1 PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES 50

13.2 THESE DE DOCTORAT 50

13.3 COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES 50

3 Introduction

3.1 Généralités

Les isocyanates sont des molécules organiques caractérisées par une ou plusieurs fonctions NCO. Cette famille de produits chimiques a été découverte en Allemagne, en 1849, par Wurtz [1]. Au 19e siècle, la formation d'uréthanes, suite à la réaction d'isocyanates et d'alcools, bien que connue, n'était alors qu'une curiosité de laboratoire. Ce n'est pas avant les années trentes que des chercheurs, dont Otto Bayer et ses associés, ont découvert le potentiel commercial des polyuréthanes obtenus par polyaddition de polyisocyanates et de polyols [2]. C'est au cours de la deuxième guerre mondiale, en Allemagne, qu'un premier isocyanate, le diisocyanate de toluène (TDI), a été produit industriellement. Ce dernier servait à la fabrication de mousse de polyuréthane selon un procédé développé par I.G. Farben [1]. En 2000, plus de 3 millions de tonnes d'isocyanates ont été produites à travers le monde et cette quantité ne cesse d'augmenter [3].

Aujourd'hui encore, la grande majorité des isocyanates produits servent à la synthèse de polyuréthanes. Ces polymères entrent dans la composition d'une multitude de matériaux dont des peintures industrielles, des mousses souples pour le rembourrage, des mousses rigides pour l'isolation et des élastomères [4,5]. Les peintures à base de polyuréthane sont particulièrement appréciées à cause de leur durabilité, de leur résistance à l'abrasion et aux produits chimiques, de la stabilité de leur couleur, et de leur grande résistance aux extrêmes de température.

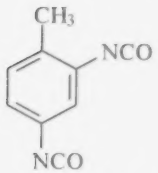
3.2 Isocyanates

3.2.1 Nomenclature et utilisations

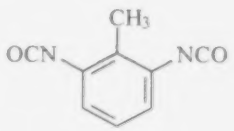
Les isocyanates peuvent être classés selon le nombre de groupements NCO qu'ils contiennent. Les monoisocyanates, comme l'isocyanate de méthyle (Me-i) et l'isocyanate d'éthyle (Et-i), ne contiennent qu'une seule fonction isocyanate. Les monoisocyanates sont utilisés comme intermédiaires dans des synthèses organiques [6]. À grande échelle, ils servent à la production d'herbicides, d'insecticides et de médicaments pour les diabétiques [7].

Ce sont les diisocyanates, caractérisés par deux fonctions NCO, qui sont les plus répandus dans l'industrie. Leur double fonctionnalité permet la polymérisation par polyaddition et ainsi la production de polyuréthanes. La Figure 1 présente les diisocyanates réglementés au Québec qui sont le diisocyanate de toluène (TDI), le 4,4'-méthylène *bis*(phénylisocyanate) (MDI), le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI) et le diisocyanate d'isophorone (IPDI).

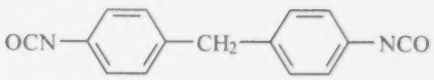
Diisocyanates aromatiques



Diisocyanate du 2,4-toluène
(2,4-TDI)



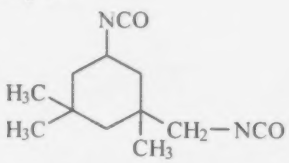
Diisocyanate du 2,6-toluène
(2,6-TDI)



4,4'-méthylène *bis*(phénylisocyanate)
(MDI)

Diisocyanates aliphatiques

Diisocyanate du 1,6-hexaméthylène
(HDI)



Diisocyanate d'isophorone
(IPDI)

Figure 1. Monomères des isocyanates réglementés au Québec

Le TDI et le MDI comptaient pour plus de 95% de la production totale en diisocyanates en 1996 [6]. Cette prévalence des diisocyanates aromatiques provient du faible coût des amines utilisées pour leur synthèse. Le TDI est vendu sous forme d'un mélange 80:20 ou 65:35 des isomères 2,4- et 2,6- et sert majoritairement à la fabrication de mousses souples pour le rembourrage [4]. De leur côté, le MDI et le pMDI (45% MDI et 55% oligomères) sont surtout utilisés dans la production de mousses rigides servant à l'isolation et de liants utilisés dans les fonderies [4]. Lors du moulage d'une pièce métallique contenant une cavité, le métal en fusion est versé sur un noyau de sable lié avec un polyuréthane à base de MDI. Le liant commence alors à se décomposer thermiquement. Lorsque la pièce métallique est refroidie, le liant est complètement décomposé et le sable du noyau s'écoule pour libérer la cavité de la pièce.

Les polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques ont tendance à s'oxyder et à se décomposer à la lumière ce qui leur donne une teinte jaunâtre [6]. Pour cette raison, ce sont les isocyanates aliphatiques (HDI et IPDI) qui sont utilisés dans les peintures et les vernis à base de polyuréthane de manière à obtenir une couleur stable à long terme. Les peintures à base de polyuréthane sont généralement vendues séparées en deux composantes: la première contenant le polyol, les pigments et les additifs (stabilisateurs UV, antioxydants, ...) et la seconde contenant les isocyanates. Suite au mélange des deux composantes, l'application de la peinture doit s'effectuer rapidement, car la polymérisation débute immédiatement à température ambiante [8].

Depuis les années soixantes, les isocyanates aliphatiques, utilisés dans les peintures, sont transformés en bases de prépolymère par les producteurs avant leur commercialisation [6,8]. Ce processus rend les isocyanates moins volatils et diminue ainsi l'exposition des travailleurs.

3.2.2 Effets sur la santé

L'accident le plus marquant illustrant le danger des isocyanates est survenu en 1984 dans une manufacture de pesticide située à Bhopal en Inde. Un réservoir contenant 41 tonnes d'isocyanate de méthyle a explosé suite au dégagement de dioxyde de carbone occasionné par une infiltration d'eau. L'émission d'isocyanate dans l'air a causé 1048 décès dans la population environnante [9]. Encore aujourd'hui, plus de 20 000 personnes demeurent handicapées suite à cet accident.

Les isocyanates sont des irritants et des sensibilisants cutanés et pulmonaires puissants dont la manifestation la plus sévère, occasionnée par une exposition prolongée, est l'asthme professionnel [10-14]. Une surexposition aux isocyanates peut aussi causer des dermatites, des conjonctivites, des intoxications aiguës et de l'hyperactivité asthmatique [15-18]. Une étude contestée, effectuée sur des rats, suggère que le TDI est cancérigène lorsque ingéré oralement [19]. Toutefois, les études épidémiologiques réalisées jusqu'à présent ne montrent aucune augmentation significative de l'incidence de cancer chez les travailleurs exposés aux isocyanates par voie respiratoire ou cutanée, même en présence de TDI [20,21].

Historiquement, les premiers problèmes médicaux reliés aux isocyanates ont été détectés chez des travailleurs, en 1951, dès le début de la production industrielle de TDI [22]. Par la suite, des effets similaires sur la santé ont été observés pour les autres diisocyanates. À l'époque, l'exposition aux diisocyanates avait été associée uniquement à leur phase vapeur. Pour cette raison, une des premières approches élaborées afin de réduire l'exposition des travailleurs a été de transformer les diisocyanates en bases de prépolymère moins volatiles. Plus tard, il a été démontré que l'exposition à ces polyisocyanates de haut poids moléculaire, souvent présents sous forme d'aérosols en milieu de travail, peut également conduire à des problèmes de santé [23,24].

Selon Bernstein [25], l'asthme professionnel peut se définir comme une maladie respiratoire caractérisée par une limitation du débit respiratoire et/ou une réponse exagérée des voies respiratoires causée par des conditions attribuables à l'environnement de travail et non à un stimulus rencontré à l'extérieur de cet environnement. Cet auteur estime que, parmi les 100 000 travailleurs américains exposés aux isocyanates en 1996, de 5 à 10% vont développer de l'asthme professionnel au cours de leur carrière [25]. D'ailleurs, les diisocyanates et leurs bases de prépolymère sont la cause du plus grand nombre de cas d'asthme professionnel dans la majorité des pays industrialisés [1] incluant le Québec [26]. Selon les données de la CSST, malgré les efforts consacrés à la prévention, 77 nouveaux cas d'asthme professionnel aux isocyanates ont été répertoriés entre 1996 et 2003 [27].

3.2.3 Types d'exposition

En milieu de travail, les isocyanates peuvent être inhalés sous formes de vapeurs ou d'aérosols (liquides ou solides) et ainsi agir sur différentes sections du système respiratoire [28]. Ils peuvent aussi être absorbés par la peau suite à un contact direct ou à l'absorption de vapeurs par les vêtements. Selon des expériences effectuées sur des rongeurs, l'absorption cutanée d'isocyanates pourrait induire des crises d'asthme [29].

Sous forme vapeur, les isocyanates franchissent facilement les voies respiratoires supérieures pour atteindre les alvéoles pulmonaires. Plus les isocyanates utilisés sont volatils, plus les risques d'exposition pour les travailleurs sont élevés. Tel que mentionné dans la Section 3.2.3, des bases de prépolymère, moins volatiles, peuvent maintenant être utilisées pour minimiser l'exposition aux isocyanates sous forme vapeur. À titre d'exemple, la tension de vapeur du HDI à 25 °C passe de 0,05 mm de Hg sous forme monomère [30] à 0,000075 mm de Hg sous forme de biuret [31].

Suite à leur mise en œuvre lors de différents procédés industriels, les isocyanates peuvent également se retrouver dans l'air sous forme d'aérosols. Ces derniers sont générés lors de procédés de pulvérisation ou suite à la condensation d'isocyanates sous forme vapeur. La profondeur de pénétration des aérosols dans le système respiratoire est déterminée par leur diamètre aérodynamique. Ainsi, seulement des particules avec un diamètre inférieur à 50 µm pourront franchir le larynx pour se rendre dans la trachée et les bronches alors que seulement des particules de moins de 10 µm pourront se rendre jusque dans les alvéoles [32]. La littérature rapporte plusieurs cas d'asthme associés à l'inhalation d'aérosols de bases de prépolymère [23,24].

3.2.4 Normes d'exposition

Les normes d'exposition visent à préserver la santé de la majorité des travailleurs pendant toute leur carrière. Celles-ci peuvent être exprimées de trois façons différentes dépendamment de la période de pondération. Ainsi, la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) correspond à l'exposition moyenne du travailleur au cours d'une semaine de quarante heures à raison de huit heures de travail par jour. De son côté, la valeur d'exposition de courte durée (VECD) correspond à l'exposition moyenne du travailleur pour une période maximale de 15 minutes. Finalement, la valeur plafond d'exposition (VPE) est la valeur maximale d'exposition à ne jamais dépasser.

Au Québec, le Règlement sur la qualité du milieu de travail fixe les (VEMP) pour les monomères de HDI, de TDI et de MDI à 5 ppb (v/v), et pour le Me-i à 20 ppb (v/v). Malgré l'absence de norme spécifique, il est aussi mentionné que l'exposition aux bases de prépolymère doit être maintenue au minimum [33]. Aux États-Unis, les seuls diisocyanates réglementés par l'*Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) sont les monomères de MDI et de TDI avec des (VPE) de 20 ppb (v/v) [34]. Pour sa part, la Grande-Bretagne, par le biais du *Health and Safety Executive* (HSE), a exprimé ses normes en masse de fonctions NCO par m^3 d'air de manière à englober tous les isocyanates dont les bases de prépolymère. La VEMP a ainsi été fixée à 0,02 mg (NCO) m^{-3} et la VECD, pondérée sur 15 minutes, à 0,07 mg (NCO) m^{-3} [35].

Toutes les normes d'exposition énumérées précédemment ont comme limitation de ne pas discriminer les isocyanates à l'état vapeur des isocyanates sous forme d'aérosols et, tel que mentionné dans la section précédente, l'état physique des isocyanates peut affecter leur absorption par le système respiratoire.

3.2.5 Échantillonnage

3.2.5.1 Dérivation

À cause de leur très grande réactivité, les isocyanates doivent être dérivés *in situ,* lors de leur échantillonnage dans l'air, pour éviter des pertes suite à des réactions secondaires. Un agent de dérivation idéal doit réagir rapidement avec tous les isocyanates et produire un dérivé quantifiable à de très faibles concentrations.

L'humidité et les polyols présents dans l'environnement peuvent réagir avec les isocyanates. Pour minimiser les interférences lors de l'échantillonnage, l'agent de dérivation doit réagir rapidement avec les isocyanates. Pour cette raison, des amines primaires ou secondaires aliphatiques sont généralement utilisées comme agents de dérivation, car ce sont les fonctions chimiques les plus réactives envers les isocyanates. Tremblay et *al.* [36] ont démontré que

même une accumulation de 1% (v/v) d'eau dans des solutions de dérivation à base d'amines secondaires n'affecte pas la récupération des isocyanates.

Suite à l'échantillonnage, l'analyse des dérivés des isocyanates est généralement effectuée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détection par absorbance dans l'ultraviolet (UV) [37], par fluorescence (FL) [38] ou par électrochimie (ÉC) [39]. Les isocyanates aliphatiques (HDI, IPDI) ne produisent pas de signal avec ces détecteurs alors que les isocyanates aromatiques (MDI, TDI) ne produisent qu'un faible signal en UV et en FL. Le choix de l'agent de dérivation devra donc permettre de produire un signal intense afin d'obtenir une bonne limite de détection.

Les agents de dérivation généralement utilisés (Figure 2) sont le 9-(N-méthylaminométhyl)-anthracène (MAMA) [40,41], le 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP) [42,43], le dibutylamine (DBA) [44,45], le 1-(9-anthracènylméthyl)pipérazine (MAP) [46,47] et le 2-(3-indolyl)éthylamine (Tryptamine) [48,49]. Les limites de quantification obtenues avec ces agents de dérivation ne cessent de s'améliorer avec le développement de l'instrumentation et sont maintenant de l'ordre du ng/mL [50].

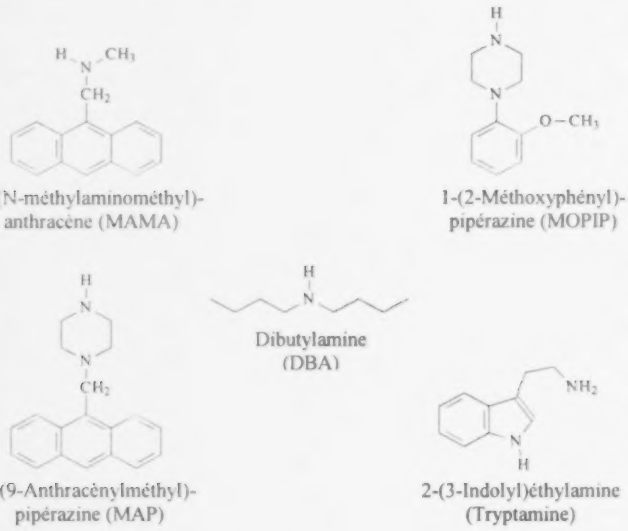


Figure 2: Agents de dérivation les plus utilisés pour l'analyse des isocyanates

Plusieurs de ces agents de dérivation offrent la possibilité de la double détection comme le MAMA (UV/FL), le MAP (UV/FL), le MOPIP (UV/ÉC) et la Tryptamine (FL/ÉC). Le rapport du signal obtenu pour une substance par deux détecteurs différents est une constante, ce qui augmente la sélectivité des analyses. De son côté, le DBA a l'avantage d'être assez volatil

(point d'ébullition = 159 °C) pour permettre l'élimination de l'excès de réactif par évaporation avant d'analyser l'échantillon par HPLC/MS. Une plus grande concentration de réactif peut ainsi être utilisée lors de l'échantillonnage sans nuire à la séparation chromatographique ni à l'ionisation. Par contre, cet agent de dérivation est démuni de groupements chromophores, fluorophores ou oxydables et l'analyse des isocyanates aliphatiques nécessite la détection par spectrométrie de masse (MS) [45]. Par ailleurs, le MAMA a le désavantage d'être photosensible et son exposition à la lumière peut générer des produits de dégradation qui interfèrent sur les chromatogrammes en UV et en FL [51]. Finalement, le MAP n'est pas encore disponible commercialement.

Lorsque le nombre d'isocyanates différents à analyser est trop élevé pour permettre une bonne séparation chromatographique ou qu'il y a trop d'interférences sur les chromatogrammes, la sélectivité de la détection par MS peut être exploitée. Cette situation se produit lors de l'échantillonnage des isocyanates émis lors de la combustion des polyuréthanes [52].

3.2.5.2 Systèmes d'échantillonnage

Le prélèvement des échantillons représente une étape critique dans l'évaluation de l'exposition à un contaminant dans l'air. Une attention particulière doit donc être prise concernant cette étape de la démarche expérimentale. Les systèmes d'échantillonnage les plus couramment utilisés pour la collection des isocyanates dans l'air sont les barboteurs coniques, les barboteurs frittés, les cassettes et les barboteurs (coniques ou frittés) avec une cassette en série [53,54].

Les barboteurs perdent de leur efficacité de collection en présence d'aérosols inférieurs à 2 µm, [53,54]. Pour cette raison, l'utilisation de barboteurs lors du prélèvement d'aérosols de condensation ainsi que d'aérosols générés lors des processus de combustion peut être problématique à cause de leur diamètre généralement inférieur à 2 µm [55]. De leur côté, les cassettes perdent de leur efficacité de collection en présence d'aérosols supérieurs à 10 µm [54], car les isocyanates contenus dans les gouttelettes prennent trop de temps à diffuser vers les filtres imprégnés de réactif. Les isocyanates ont ainsi le temps de réagir avec des interférences comme le polyol avant d'être dérivés. Lorsqu'il y a présence simultanée d'aérosols de diamètre inférieur à 2 µm et supérieur à 10 µm, aucune des deux techniques d'échantillonnage présentées précédemment ne permet la collection adéquate des isocyanates présents dans les aérosols. Pour remédier à ce problème, une cassette peut être mise en série après le barboteur. De cette manière, les aérosols de diamètre inférieur à 2 µm, qui passent partiellement à travers le barboteur, sont collectés par la cassette.

Comparativement aux cassettes, l'utilisation des barboteurs en milieu de travail n'est pas recommandée à cause de leur poids, de leur fragilité et du risque de déversement des solvants toxiques et/ou inflammables qu'ils contiennent. De plus, l'exposition des travailleurs aux vapeurs de solvant générées par le passage de l'air à travers la solution peut devenir importante.

Toutes les tubulures par lesquelles voyagent les isocyanates avant d'être dérivés doivent être faites de matériaux suffisamment inertes pour ne pas occasionner de pertes. Lors de l'analyse de HDI et de TDI, Brorson et *al.* [56] n'ont observé aucune perte significative d'isocyanates lors de l'utilisation de tubulures en verre, en téflon ou en acier inoxydable et des pertes se situant entre 30 et 80 % lors de l'utilisation de tubulures en latex, en élastomère de silicone, en polypropène et en chlorure de polyvinyle. Lorsque des tubulures souples sont désirées, il est recommandé d'utiliser un élastomère du polytétrafluoroéthylène [54].

3.2.5.3 Méthodes d'analyse des diisocyanates d'organismes reconnus

Le Tableau 1 résume les méthodes d'analyse des diisocyanates dans l'air utilisées par différents organismes reconnus.

Tableau 1. Méthodes officielles pour l'analyse des isocyanates dans l'air

Organismes	Isocyanates	Échantillonnage	Réactif	Analyse
NIOSH [57]	TDI, HDI, MDI	Barboteur conique	MOPIP	HPLC/UV/ÉC
NIOSH [58]	NCO totaux	Barboteur conique	Tryptamine	HPLC/FL/ÉC
NIOSH [59]	HDI, MDI, IPDI	Barboteur conique Cassette	MAP	HPLC/UV/FL
ASTM [60,61]	HDI, TDI	Cassette	MAMA	HPLC/UV/FL
IRSST [62,63]	TDI, HDI, MDI	Cassette	MAMA	HPLC/UV/FL
HSE [64]	NCO totaux	Barboteur conique Cassette Barboteur/cassette	MOPIP	HPLC/UV/ÉC

3.2.5.4 Méthodes d'analyse des monoisocyanates

En complément aux méthodes officielles, validées pour l'analyse des diisocyanates, Karlsson et *al.* ont mis au point des méthodes permettant l'échantillonnage et l'analyse de l'acide isocyanique (HNCO) [65] et des monoisocyanates aliphatiques de faible masse moléculaire (isocyanate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle) [66]. Ces méthodes utilisent des barboteurs contenant du DBA et un filtre de téflon peut être ajouté en série pour collecter les aérosols lorsque nécessaire [67].

3.3 Polyols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes

La majorité des polyols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes sont des polyéthers ou des polyesters se terminant avec des groupements hydroxyles. Les propriétés physiques des polyuréthanes dépendent grandement de la masse moléculaire et de la fonctionnalité des polyols. Ainsi, les polyols ayant une masse moléculaire entre 1000 et 6500 g/mol et une fonctionnalité entre 2,0 et 3,0 entrent dans la composition de mousses flexibles et d'élastomères alors que les polyols ayant une masse moléculaire entre 400 et 1200 g/mol et une fonctionnalité entre 3,0 et 8,0 entrent dans la fabrication de mousses rigides et de peintures [4].

Dans le cas de la peinture automobile, un polyol acrylique dont la structure est représentée à la Figure 3 est généralement utilisé. Ce polyol est en fait un copolymère vinylique obtenu par polymérisation radicalaire d'hydroxyéthylacrylate, d'hydroxyéthylméthacrylate, d'un mélange de méthacrylates et de styrène [8].

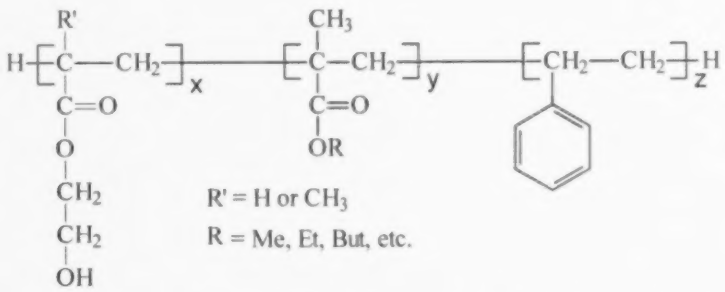


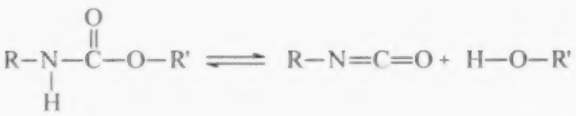
Figure 3. Structure du polyol acrylique généralement utilisé dans la formulation de la peinture automobile (Me = méthyle, Et = éthyle, But = butyle)

3.4 Dégradation thermique des polyuréthanes

3.4.1 Dégradation thermique de composés modèles

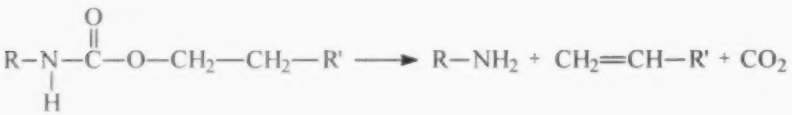
À partir des années cinquantes, des recherches ont été effectuées sur des uréthanes afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique des polyuréthanes et ainsi tenter d'améliorer leur résistance à la température [68-72]. Les uréthanes possèdent les mêmes liaisons chimiques que leurs équivalents polymériques tout en générant, lors de la dégradation thermique, des produits de petit poids moléculaire qui étaient facilement analysables par les techniques disponibles à l'époque comme la chromatographie gazeuse (GC), la chromatographie sur colonne et la spectroscopie infrarouge (IR). Les trois mécanismes généraux de dégradation thermique des uréthanes observés sont:

La dépolymérisation



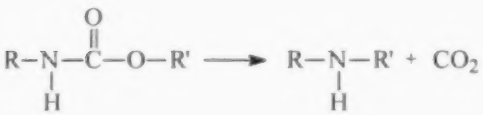
(1)

La formation d'amines primaires et d'oléfines



(2)

La formation d'amines secondaires



(3)

Les polyuréthanes ont toutefois des environnements chimiques différents de ceux des uréthanes à cause de leur réticulation et des polyols de hautes masses moléculaires dont ils sont généralement constitués. Le comportement des polyuréthanes lors de la dégradation thermique peut donc différer de celui des uréthanes.

3.4.2 Études en milieu de travail

La dégradation thermique de peintures automobile à base de polyuréthane a été étudiée lors de différentes opérations effectuées dans les ateliers de réparation automobile. Des chercheurs suédois [67] ont détecté l'émission d'isocyanates lors de la soudure, de la coupe et du meulage de pièces de carrosserie. Au cours d'une opération de soudure, s'étendant sur 8 minutes, une concentration moyenne, calculée en masse de fonction NCO, de 0,160 mg m^{-3} a été mesurée dans la zone respiratoire du soudeur. Cette concentration en fonctions isocyanates est 8 fois supérieure à la norme d'exposition (VEMP) établie par le HSE [35]. Les principaux isocyanates détectés étaient le Me-i, le TDI, le HDI et l'IPDI. Lors d'une étude similaire réalisée par une équipe de chercheurs finlandais, les principaux isocyanates détectés étaient le MDI, le TDI et le HDI [73]. Les auteurs de ces deux études [35,73] n'offrent aucune explication permettant de comprendre l'origine des isocyanates aromatiques mesurés. Or, pour des questions de stabilité des couleurs, la peinture automobile ne contient jamais d'isocyanate

aromatiques qui auraient comme effet de la faire jaunir. L'origine de ces produits demeure donc totalement inconnue d'autant plus que l'utilisation simultanée de HDI, MDI et TDI n'est jamais rencontrée dans un même procédé industriel. Ces résultats illustrent bien la nécessité d'effectuer des études fondamentales permettant d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation thermique de polyuréthanes de manière à pouvoir expliquer les résultats obtenus lors d'échantillonnages en milieu de travail.

3.4.3 Études en laboratoire

Des expériences de pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS) ainsi que de dégradation thermique dans une fournaise de laboratoire peuvent être effectuées de manière à identifier les isocyanates susceptibles d'être émis lors de la combustion de polyuréthanes en milieu de travail.

3.4.3.1 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS)

Les expériences de pyrolyse effectuées directement à l'intérieur de la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse présentent plusieurs avantages. Le vide poussé auquel est soumis l'échantillon au cours de la pyrolyse favorise la vaporisation des produits de dégradation et ainsi l'analyse de substances avec des poids moléculaires élevés. De plus, le vide enlève les produits de dégradation du milieu réactionnel dès leur formation ce qui élimine les réactions secondaires pouvant survenir entre ces derniers. Cette technique est donc idéale pour l'identification des produits primaires de dégradation thermique.

Plusieurs techniques d'ionisation ont été utilisées lors d'expériences de Py/MS sur des polyuréthanes. L'ionisation par impact électronique (EI) (70 eV) [74-77] ainsi que l'ionisation chimique (CI) [78] ont été utilisées pour étudier la formulation de différents polyuréthanes. Ces techniques permettent l'identification de l'isocyanate et du polyol à la base du polymère par l'observation d'ions caractéristiques. Des études concernant le comportement de polyuréthanes en situation de dégradation thermique, ont été effectuées par pyrolyse-laser couplée à la spectrométrie de masse (LP/MS) [79, 80]. Lors de ces expériences, la pyrolyse du polymère est effectuée à l'aide du laser et les produits de dégradation générés sont ensuite ionisés par EI (70 eV). La désorption au laser avec ionisation assistée par matrice (MALDI) [81] a aussi été utilisée pour étudier la dégradation thermique de polyuréthanes. La particularité du MALDI, comparativement aux autres techniques d'ionisation, est de permettre l'analyse du résidu non-volatil généré suite à la dégradation thermique du polymère au lieu des espèces gazeuses émises.

L'identification des produits générés lors de la pyrolyse des polymères est difficile avec toutes les techniques d'ionisation mentionnées précédemment, car l'excès d'énergie transmis aux analytes lors de l'ionisation peut causer leur fragmentation. Il devient alors difficile de

déterminer si un ion détecté sur le spectre de masse correspond à l'ion moléculaire d'un produit généré lors du craquage thermique ou s'il correspond à un fragment, généré lors de l'ionisation, d'une autre substance.

Ballistreri et *al.* [82, 83] ont tenté de contourner les problèmes occasionnés par la fragmentation survenant lors de l'ionisation en utilisant une technique d'ionisation douce (EI 18 eV) et en analysant différents composés modèles (uréthanes) ayant des caractéristiques chimiques similaires au polymère étudié. À cause de leur faible masse moléculaire, les composés modèles peuvent être analysés à basse température sans risquer de se dégrader thermiquement. De cette manière, tous les fragments détectés sur le spectre de masse de ces composés proviennent de l'ionisation. Les mécanismes de fragmentation observés à la fois lors de l'analyse du polymère et lors de l'analyse des composés modèles se produisent donc lors de l'ionisation. Le problème avec cette approche est que l'identification d'un mécanisme de fragmentation survenant lors de l'ionisation n'exclue pas que ce mécanisme se produise aussi lors de la pyrolyse. La seule manière d'éliminer tous les risques d'interférence entre les fragments produits lors de la pyrolyse et les fragments produits lors de l'ionisation serait donc d'utiliser une technique d'ionisation suffisamment douce pour éliminer complètement la fragmentation survenant lors de l'ionisation.

3.4.3.2 Dégradation thermique dans une fournaise de laboratoire

Des fournaises de laboratoire ont été utilisées pour étudier la dégradation thermique de polyuréthanes. Ces dernières permettent de simuler différentes conditions de dégradation thermique pouvant se produire en industrie (pyrolyse, combustion avec ou sans flamme, combustion avec ou sans déficit en oxygène, ...). Les fournaises de laboratoire sont généralement constituées d'un four à température ajustable dans lequel la dégradation du polymère est effectuée sous un débit de gaz dont la concentration en oxygène est contrôlée. Les produits de dégradation peuvent ensuite être échantillonnés à l'aide de différentes techniques comme des barboteurs ou des cassettes.

Karlsson et *al.* [67] ont effectué la combustion d'un échantillon de peinture, prélevé sur une pièce de carrosserie, dans une fournaise de laboratoire à différentes températures entre 100 et 500 °C. Au cours de ces expériences, de l'IPDI, du TDI, du HDI, du Prop-i, de l'Et-i, du Me-i et de l'isocyanate de phényle (Ph-i) ont été détectés. L'augmentation de la température s'est traduite par une augmentation de la concentration en monoisocyanate au détriment de la concentration en diisocyanate. Par ailleurs, une expérience similaire réalisée à 300 °C sur une mousse isolante à base de pMDI a permis d'observer l'émission de Ph-i, de MDI, du tricycle du pMDI ainsi que des différents aminoisocyanates correspondant au MDI et au tricycle du pMDI [52]. Dans le cas de la combustion d'une mousse isolante à base de TDI à 300 °C, le TDI a été régénéré suite à un processus de dépolymérisation [84].

4 Objectifs de la recherche

L'objectif principal de cette recherche consiste à développer et à valider une technique permettant d'échantillonner et d'analyser les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile. Cette technique permettra aux inspecteurs de la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST) et aux intervenants du réseau de prévention d'évaluer la qualité de l'air dans les ateliers de réparation automobile du Québec où plusieurs milliers de travailleurs sont potentiellement exposés aux isocyanates émis suite à des opérations de soudure ou de meulage sur des pièces de carrosserie.

L'atteinte de l'objectif principal nécessitera la réalisation de plusieurs objectifs secondaires. Le premier consistera à effectuer une étude fondamentale de la combustion de la peinture automobile, en laboratoire, de manière à identifier les différents isocyanates susceptibles d'être générés. À cette fin, une approche systémique permettant d'étudier, étape par étape, les différentes phases de la combustion des polymères sera développée et appliquée à la peinture automobile.

Le deuxième objectif secondaire consistera à développer et à implanter au laboratoire une méthode HPLC/ESI-MS/MS permettant d'analyser les dérivés MOPIP des isocyanates identifiés lors de l'approche systémique. La sensibilité de la méthode devra être suffisante pour permettre de vérifier si les normes d'exposition aux isosocyanates sont respectées dans les ateliers de réparation automobile. Cette étape de la recherche s'accompagnera de la synthèse de standards des dérivés MOPIP des différents isocyanates analysés.

Jusqu'à présent, les techniques d'échantillonnage utilisées pour collecter les isocyanates émis lors de la combustion de la peinture dans les ateliers de réparation automobile reposaient sur des barboteurs qui, tel que mentionné précédemment, sont peu pratiques et présentent des risques pour les travailleurs. Pour cette raison, le troisième objectif secondaire consistera à développer et valider une technique d'échantillonnage, pour les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile, reposant sur des cassettes contenant des filtres imprégnés de MOPIP.

5 Hypothèses de travail

La combustion des polymères à l'air libre peut se subdiviser en trois phases conceptuellement distinctes: les réactions primaires, secondaires et tertiaires (Figure 4). Lors des réactions primaires, le polymère subit un craquage thermique qui consiste en la rupture des chaînes de polymère sous l'effet de la chaleur pour générer des molécules volatiles. Par la suite, lors des réactions secondaires, les substances générées lors des réactions primaires peuvent subir des réactions intra- et intermoléculaires comme des isomérisations et des déshydrogénations ainsi que des oxydations partielles. Finalement, les produits générés lors des réactions primaires et secondaires peuvent subir une oxydation complète lors des réactions tertiaires pour générer des gaz inorganiques (CO_2, CO, NO_2, ...) et de l'eau.

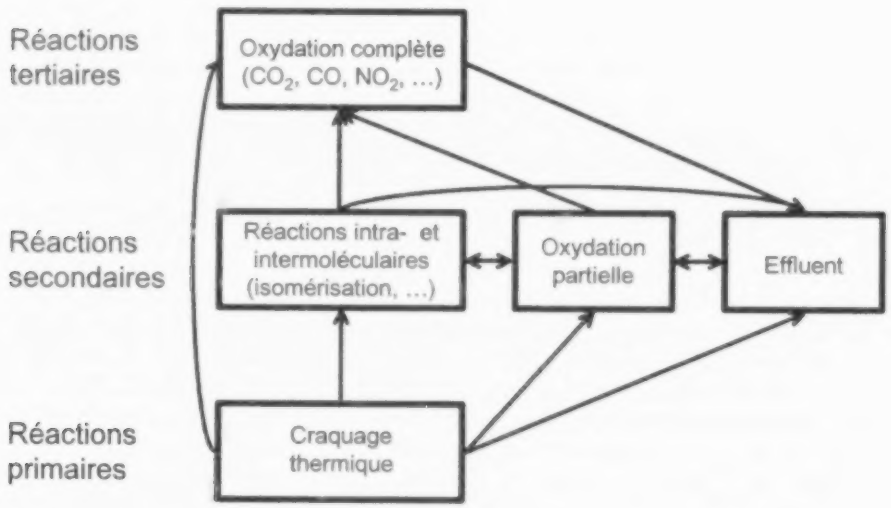


Figure 4. Étapes de la combustion des polymères à l'air libre

Tel que montré à la Figure 4, il est proposé qu'une fraction des produits générés lors des réactions primaires et secondaires puisse survivre aux réactions subséquentes et se retrouver dans l'effluent.

6 Démarche expérimentale

6.1 Identification des isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

De manière à identifier les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile, une approche systémique permettant d'étudier, à tour de rôle, les différentes phases de la dégradation thermique du polymère, présentées à la Figure 4, est proposée.

La première étape de l'approche consiste à identifier les isocyanates générés lors du craquage thermique du polymère par Py/MS. Avec cette technique, la pyrolyse est effectuée sous vide et les molécules générées lors du craquage thermique sont rapidement aspirées du milieu réactionnel ce qui ne leur laisse pas le temps de subir des réactions secondaires. La technique d'ionisation utilisée en Py/MS devra cependant être plus douce que celles utilisées précédemment (CI, EI 18 eV et EI 70 eV) par d'autres auteurs lors de ce type d'expériences de manière à éviter toute confusion entre les produits générés suite au craquage thermique et les fragments générés lors du processus d'ionisation.

La deuxième étape de l'approche consiste à effectuer la pyrolyse, en atmosphère inerte (N_2), du polymère dans une fournaise de laboratoire à pression atmosphérique. Lors de cette expérience, les produits générés lors du craquage thermique demeurent en contact dans le milieu réactionnel quelques secondes ce qui leur laisse le temps de subir des réactions intra- et intermoléculaires. Cette expérience permet d'observer simultanément les isocyanates générés lors des réactions primaires et secondaires de dégradation thermique, à l'exception des oxydations partielles.

Lors de la troisième étape de l'approche, la peinture est à nouveau dégradée dans la fournaise de laboratoire; mais, cette fois-ci, en présence d'air. Cette expérience permet d'observer simultanément les isocyanates générés lors des trois phases de la dégradation thermique du polymère.

Les réactions de dégradation thermiques observées lors de chacune des trois étapes de l'approche systémique sont présentées au Tableau 2.

Au cours de la combustion de la peinture automobile, les isocyanates formés lors du craquage thermique peuvent subir de nombreuses transformations (isomérisations, déshydrogénations, ...) avant leur émission dans l'environnement de travail. L'approche systémique proposée permet de suivre, étape par étape, ces transformations, ce qui facilite grandement l'identification des isocyanates présents dans l'effluent de combustion. Cette approche, dont nous avons publié une version générale [85], peut être utilisée pour l'étude de différents types de polymères qu'ils soient naturels ou synthétiques.

Tableau 2. Réactions observées lors des étapes de l'approche systémique utilisée pour l'étude de la dégradation thermique de la peinture automobile

Étape	Expérience	Réactions observées
1	Py/MS	Primaires
2	Fournaise de laboratoire (N_2)	Primaires + secondaires (sans oxydations partielles)
3	Fournaise de laboratoire (Air)	Primaires + secondaires + tertiaires

6.2 Développement et validation d'une technique d'échantillonnage pour les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

Les méthodes officielles pour l'échantillonnage des isocyanates dans l'air (Tableau 1) ont été conçues et validées pour les diisocyanates utilisés lors de la polymérisation. Toutefois, lors de la combustion de la peinture automobile, de nouveaux types d'isocyanates, présentant des propriétés physiques et chimiques différentes, peuvent être générés suite au craquage thermique ou à des réactions secondaires. De plus, la présence de cendres et d'aérosols dans les environnements de dégradation thermique peut aussi affecter l'échantillonnage. Pour ces raisons, les techniques d'échantillonnages officielles nécessitent des adaptations afin d'être adéquates pour l'échantillonnage des isocyanates émis lors de la combustion de la peinture automobile.

Les principaux paramètres d'échantillonnage pouvant affecter l'efficacité de collection des isocyanates sont :

- Le système d'échantillonnage (barboteur fritté, cassette, ...)
- L'agent de dérivation (MAMA, MOPIP, ...)
- La quantité d'agent de dérivation
    - Concentration de la solution dans les barboteurs
    - Concentration de la solution d'imprégnation des filtres
    - Nombre de filtres par cassette

6.2.1 Choix du système d'échantillonnage

Tel que présenté à la Section 3.2.5.2, l'échantillonnage peut être inefficace en présence d'aérosols inférieurs à 2 µm dans le cas des barboteurs et en présence d'aérosols supérieurs à 10 µm dans le cas des cassettes. Par ailleurs, un barboteur et une cassette en série permettent l'échantillonnage de l'ensemble des aérosols. Étant donné la méconnaissance de la granulométrie des aérosols générés lors de la combustion de la peinture ainsi que de leur contenu en isocyanates, les trois systèmes d'échantillonnage ont été comparés. Il était toutefois souhaité que l'efficacité de collection soit optimale avec la cassette qui est le système d'échantillonnage le plus pratique et le plus sécuritaire.

6.2.2 Choix de l'agent de dérivation

Parmi les quatre agents de dérivation utilisés avec les méthodes officielles (Tableau 1), le MOPIP a été choisi pour sa stabilité à la lumière, son coût peu élevé et sa faible volatilité qui permet de l'utiliser aussi bien dans des cassettes que dans des barboteurs. Tel que présenté au Chapitre 9, cet agent de dérivation a été adéquat et les autres agents de dérivation, moins pratiques, n'ont pas eu besoin d'être testés.

6.2.3 Optimisation de la quantité d'agent de dérivation

Afin d'optimiser la quantité d'agent de dérivation, des échantillonnages en parallèle, lors d'une même expérience de dégradation thermique avec la fournaise de laboratoire, ont été effectués avec différentes quantités d'agent de dérivation.

7 Instrumentation

7.1 Py/MAB-TOF

Les expériences de Py/MS ont été effectuées à l'aide d'un Py/MAB-TOF de la compagnie Dephy Technologies Inc. (Montréal, Canada) (Figure 5) [86]. Avec ce spectromètre de masse, la pyrolyse de l'échantillon est effectuée directement à l'intérieur d'une source d'ionisation de type « bombardement d'atomes métastables ». Au fur et à mesure de leur formation, les ions sont dirigés vers un analyseur de masse de type temps d'envol (TOF) qui permet de mesurer leur rapport masse sur charge (*m/z*).

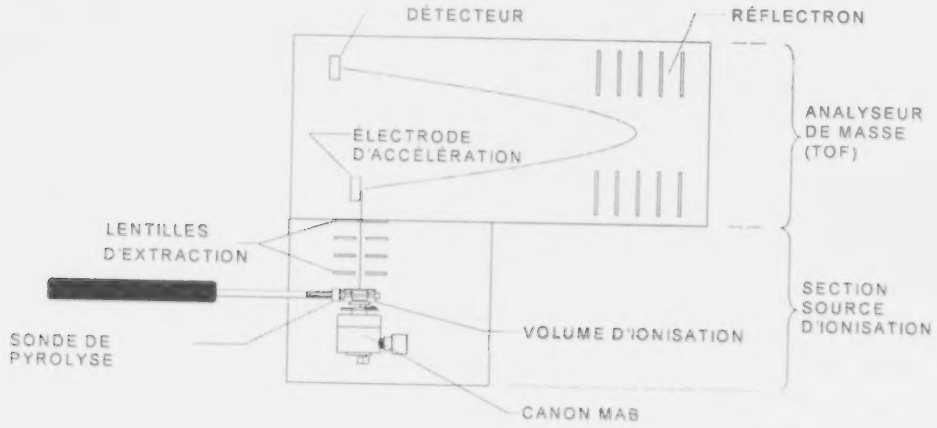


Figure 5. Schéma du Py/MAB-TOF

7.1.1 Pyrolyseur

Le pyrolyseur du Py/MAB-TOF est un Pyroprobe 2000 de CDS Analytical (Oxford, PA). La sonde de ce pyrolyseur (Figure 6) est constituée d'un élément chauffant en platine enroulé autour d'un tube de quartz dans lequel l'échantillon est introduit.

La sonde de pyrolyse peut atteindre des températures nominales aussi élevées que 1400 °C à des vitesses allant de 0,01 à 20 °C ms^{-1}. Ces températures correspondent toutefois à la température du filament de platine, selon la calibration du fabricant, et non à la température de l'échantillon. Des expériences effectuées avec cette sonde ont révélé une inertie thermique significative entre le filament de platine et l'échantillon [87, 88]. Par exemple, pour une température nominale de 600 °C, Funazukuri et *al.* [88] ont mesuré une température de seulement 275 °C au niveau de l'échantillon.

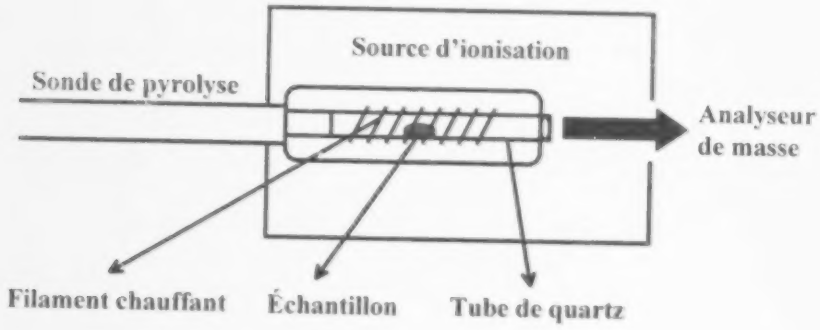


Figure 6: Schéma de la sonde du pyrolyseur (Pyroprobe 2000)

7.1.2 Ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB)

La source d'ionisation MAB [89] dont est munie le Py/MAB-TOF permet de réduire considérablement la fragmentation survenant lors de l'ionisation comparativement aux autres sources d'ionisation généralement utilisées en Py/MS comme l'impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI) [90, 91]. Cet avantage provient du fait que l'énergie transmise à l'analyte lors de l'ionisation est quantifiée et dépend du gaz d'ionisation utilisé:

xénon (Xe) (8,32 eV) < azote (N_2) (8,52 eV) < krypton (Kr) (9,92 eV) < argon (Ar) (11,55 eV) < néon (Ne) (16,62 eV) < hélium (He) (19,82 eV) (4)

De cette manière, en utilisant un gaz d'ionisation peu énergétique comme Xe ou N_2, aucune fragmentation n'est observée pour la majorité des molécules organiques, ce qui est un avantage majeur lors de l'interprétation des résultats obtenus par Py/MS.

7.2 Fournaise de laboratoire DIN 53436

Les expériences de dégradation thermique à pression atmosphérique ont été réalisées avec une fournaise de laboratoire de type DIN 53436 gracieusement offerte par l'*International Institute for Isocyanates* (III) de Grande-Bretagne. Comme son nom l'indique, cette fournaise a été construite et utilisée selon la norme 53436 [92-94] du *Deutches Institut für Normung* (DIN), un organisme de normalisation allemand. Le fonctionnement de la fournaise DIN 53436 est aussi décrit dans un rapport de l'*International Organization for Standardization* (ISO) [95].

La Figure 7 représente la fournaise DIN 53436 ainsi que la chambre de mélange associée. Ce système de dégradation est caractérisé par un four annulaire se déplaçant à vitesse constante (10 mm min^{-1}) sur un tube de quartz dans lequel est inséré l'échantillon. Le four, d'une longueur de 175 mm, peut être ajusté à des températures nominales se situant entre 200 et 900 °C. De son côté, le tube de quartz mesure 1200 mm de long et 36 mm de diamètre interne. Les produits de dégradation, générés lors du passage du four sur l'échantillon, sont entraînés par un débit de gaz primaire qui est de l'azote ou de l'air selon le type de dégradation thermique désiré (pyrolyse ou combustion).

Le four se déplace à contre-courant du débit de gaz primaire de manière à éviter un échauffement de l'échantillon par les gaz de combustion ce qui pourrait déclencher une combustion non contrôlée (propagation de la flamme plus rapide que le four) de l'échantillon. À la sortie du tube de quartz, l'effluent est dilué avec un débit d'air et ensuite homogénéisé dans une chambre de mélange d'une hauteur de 55 cm et d'un diamètre interne de 9,5 cm. Trois ports d'échantillonnage, dédoublés à l'aide de connecteurs en « T », sont disposés uniformément autour de la chambre de mélange, à une hauteur de 15 cm, pour prélever simultanément six échantillons.

7.2.1 Calibration de la fournaise DIN 53436

Lors des expériences avec la fournaise DIN 53436, à cause de l'inertie thermique, la température de l'échantillon est toujours inférieure à la température du four mobile. Pour cette raison, une calibration a été effectuée à l'aide d'un thermomètre FLUKE$^{52K/J}$ de John Fluke MFG (Everett, WA, USA) équipé d'un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) de Omega® (Stamford, CT, USA). Pour la calibration, la fournaise a été opérée de la même manière que lors des expériences de dégradation thermique, mais avec le thermocouple à la place de l'échantillon. La température maximale enregistrée par le thermocouple lors du passage du four mobile a été notée. Le débit de gaz primaire était en fonction lors de la calibration, car il peut contribuer au refroidissement de l'échantillon. La Figure 8 présente la courbe de calibration obtenue.

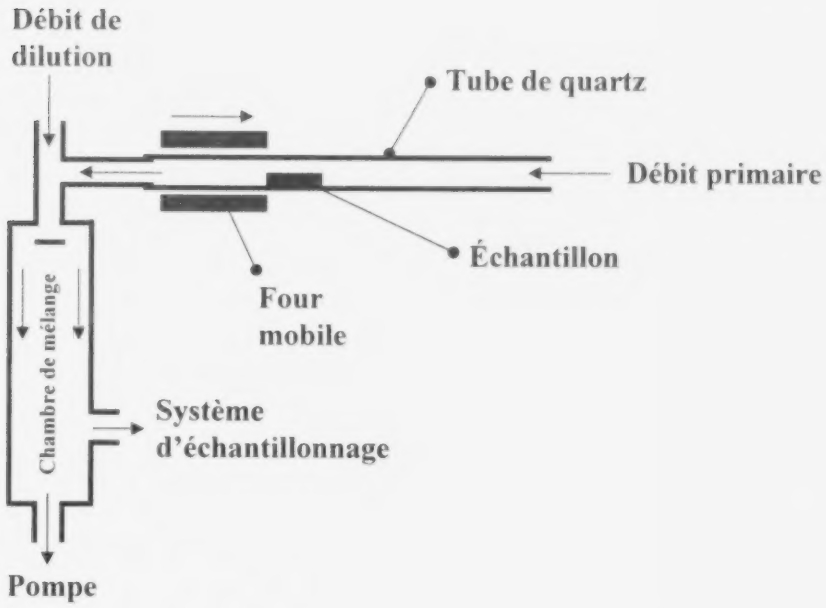


Figure 7. Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange

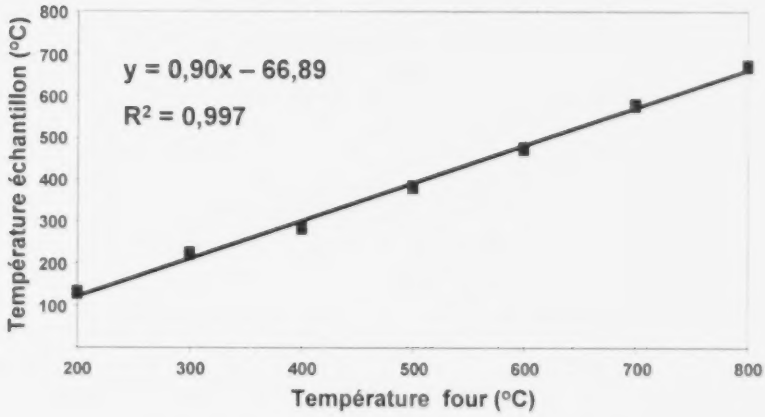


Figure 8. Calibration de la fournaise DIN 53436

7.2.2 HPLC/ESI-MS/MS (triple quadripôle)

Suite à l'échantillonnage des isocyanates dans l'air avec les cassettes et les barboteurs, les dérivés MOPIP des isocyanates sont analysés par chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS/MS). L'appareil utilisé est présenté à la Figure 9. Le spectromètre de masse est un triple quadripôle (TSQ) série 700 de Finnigan MAT (San José, CA).

Les quadripôles sont constitués de quatre électrodes hyperboliques servant à produire un champ électrique oscillant. La stabilisation de la trajectoire des ions lors de leur passage dans ce champ électrique dépend de leur rapport *m/z*, ce qui permet de les séparer.

Le premier quadripôle (Q1) est un analyseur d'ions parents qui est programmé de manière à ne laisser passer que les ions que l'on désire analyser. Lors d'expériences en mode balayage, Q1 laisse passer un intervalle de rapports *m/z*, alors qu'en mode réaction sélectionnée (SRM), Q1 ne laisse passer que certains rapports *m/z*. Le mode SRM permet d'analyser plus longtemps les mêmes ions que le mode balayage ce qui augmente grandement leur sensibilité. De son côté, le deuxième quadripôle (Q2) est une cellule à collisions remplie d'argon. Lors des collisions, les ions transférés par Q1 sont fragmentés pour générer de nouveaux ions. Finalement, le troisième quadripôle (Q3) est un analyseur d'ions filles qui est programmé de manière à ne laisser passer que les ions fragments d'intérêt.

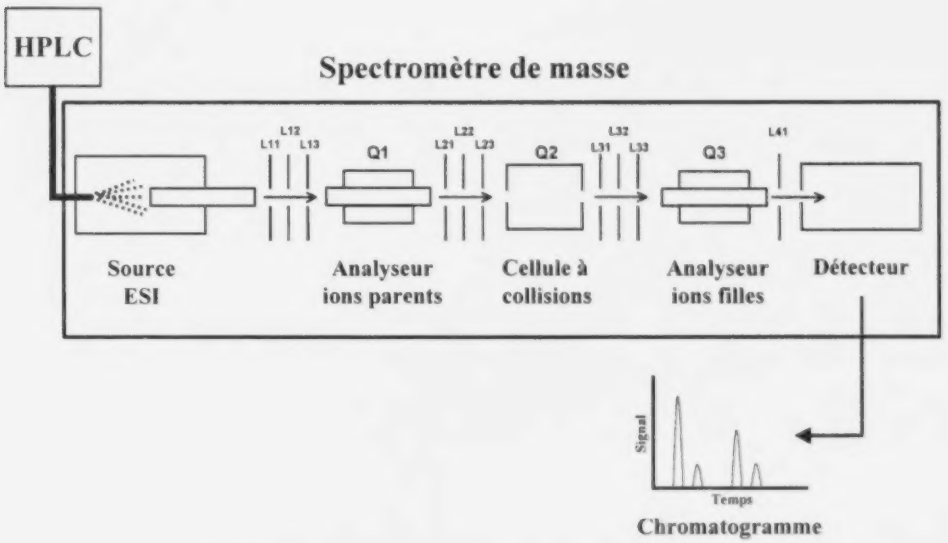
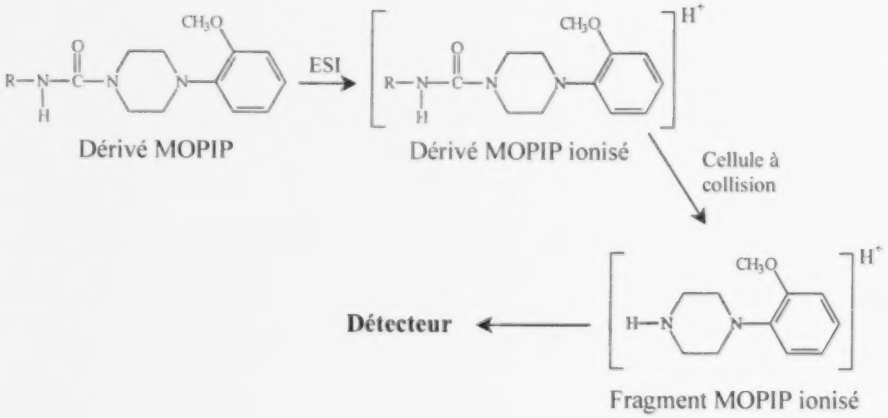


Figure 9. Schéma de l'appareil HPLC/ESI-MS/MS (Q= quadripôle, L = lentille)

Dans le cas de l'analyse des dérivés MOPIP des isocyanates, ces derniers sont d'abord séparés par HPLC avant leur entrée dans le spectromètre de masse où ils sont ionisés par électro-vaporisation. Par la suite, les dérivés MOPIP ionisés ayant passé Q1 sont fragmentés dans Q2, ce qui génère des fragments MOPIP ionisés. Finalement, Q3 est programmé de manière à ne laisser passer que les ions ayant le même rapport *m/z* que les fragments MOPIP. Uniquement ces derniers peuvent atteindre le détecteur pour générer le chromatogramme. Cette approche, résumée à l'Équation 5, est très sélective, car il est très peu probable qu'une molécule d'interférence ait exactement le même rapport *m/z* que le dérivé MOPIP d'un isocyanate et qu'elle génère, dans la cellule à collision, un fragment ayant exactement le même rapport *m/z* que le MOPIP.

Il est important de noter que lors de l'ionisation, les dérivés MOPIP des monoisocyanates acquièrent une simple charge alors que le dérivé MOPIP du HDI acquiert une double charge.



(5)

8 Méthodes

8.1 Approche systémique pour l'identification des isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

8.1.1 Identification des produits de craquage thermique de la peinture automobile par Py/MS

Lors de l'analyse de la peinture par Py/MAB-MS, environ 0,2 mg d'échantillon ont été chauffés graduellement de manière à désorber sélectivement les produits de dégradation thermique. Trois plateaux de températures consécutifs (200 °C pour 200 s, 500 °C pour 225 s et 800 °C pour 200 s) ont ainsi été utilisés pour séparer l'émission des produits de dégradation thermique en trois étapes distinctes. Pour cette expérience, N_2 a été choisi comme gaz d'ionisation MAB de manière à minimiser la fragmentation survenant lors de l'ionisation et ainsi faciliter l'interprétation des spectres de masse et l'identification des produits de craquage thermique.

8.1.2 Identification des isocyanates générés lors de la pyrolyse de la peinture automobile à pression atmosphérique (Fournaise DIN 53436)

Approximativement 0,8 g de peinture automobile ont été pyrolysés à 473 °C, en atmosphère inerte, dans la fournaise DIN 53436. Le débit primaire (N_2) était de 5 L min^{-1} et le débit de dilution (air) de 10 L min^{-1}. Les isocyanates ont été collectés à un débit de 1 L min^{-1} avec des barboteurs contenant 15 mL d'une solution de MOPIP dans du toluène (0,2 mg mL^{-1}). Afin de les analyser par HPLC/ESI-MS/MS, les échantillons ont été évaporés à sec et redissous dans de l'acétonitrile. Les paramètres d'analyse sont présentés au Tableau 3. La synthèse des standards des dérivés MOPIP des isocyanates utilisés pour la calibration est présentée à la référence [96].

8.1.3 Identification des isocyanates générés lors de la combustion, avec flamme, de la peinture automobile à pression atmosphérique (Fournaise DIN 53436)

La combustion de la peinture automobile à pression atmosphérique a été étudiée de la même manière que sa pyrolyse à pression atmosphérique (Section 8.1.2) sauf que de l'air a été utilisé pour le débit primaire au lieu de l'azote (N_2).

Tableau 3. Paramètres HPLC et ESI-MS/MS

	HPLC		ESI-MS/MS
Colonne:	Zorbax Rx-C18 Longueur: 150 mm Diamètre interne: 2,1 mm Diamètre particules: 5 µm	ESI:	Potentiel de nébulisation: 4,00 kV Température capillaire: 200 °C Gaz de nébulisation: 483 Pa Gaz auxiliaire: 5 L min^{-1}
Débit:	0,2 mL min^{-1}	MS/MS:	Potentiel du capillaire: 5,4 V Potentiel lentille tubulaire: 39,1 V
Injection:	0,1 µL		Potentiel octapôle: -1,4 V Vitesse de balayage: 0,23 s
Phases mobiles:	ACN + 0,12% acide formique H_2O + 0,12 % acide formique		Bande passante: ±0,1 amu Cellule à collision (Ar): 0,2 Pa
Gradient:	0-10 min → 10% ACN 10-35 min → 10-25% ACN 35-55 min → 25-30% ACN 55-90 min → 30-80% ACN		

8.2 Élaboration et validation d'une technique d'échantillonnage pour les isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile

Trois techniques d'échantillonnage développées par le *Health and Safety Executive* de Grande-Bretagne pour collecter les diisocyanates utilisés lors de la polymérisation [64] ont été optimisées pour la collection des monoisocyanates émis lors de la dégradation thermique de la peinture automobile. La première technique utilise une cassette contenant un filtre de fibre de verre imprégné de MOPIP (FM), la seconde un barboteur conique contenant une solution de MOPIP dans du toluène et la troisième un barboteur conique avec une cassette en série. De manière à améliorer la récupération des isocyanates les plus volatils (HNCO, Me-i et Et-i), deux FMs en série ont été mis dans chaque cassette au lieu d'un seul, les barboteurs coniques ont été remplacés par des barboteurs frittés et la concentration de MOPIP dans les barboteurs a été augmentée. Les filtres de fibre de verre, d'un diamètre de 37 mm, (Fisher Scientific (Milipore) # 1385, Bedford, MA, USA) ont été imprégnés avec une solution de MOPIP dans du toluène (10 mg mL^{-1}). De leur côté, les barboteurs contenaient 15 mL de la même solution de MOPIP, mais diluée par un facteur 10.

Des échantillons de 8,75 mg de peinture automobile ont été pyrolysés dans la fournaise DIN 53436 à 473 °C de manière à comparer les trois techniques d'échantillonnage. Lors de ces expériences, le débit primaire (N_2) était de 5 L min^{-1} et le débit de dilution (air) de 50 L min^{-1}. Ces conditions expérimentales permettaient d'obtenir un effluent contenant environ 40 µg de fonctions NCO par m^3 d'air, ce qui correspond à deux fois la norme d'exposition (VEMP) du

HSE. Six ports d'échantillonnage permettaient de prélever six échantillons simultanément à partir de la chambre de mélange. Lors de chacune des trois pyrolyses effectuées, deux échantillons ont été obtenus pour chacune des techniques d'échantillonnage comparées. Pour chaque pyrolyse, une permutation des ports d'échantillonnage a été effectuée de manière à assurer l'homogénéité de l'échantillonnage.

Suite à la pyrolyse, les échantillons contenus dans les barboteurs étaient évaporés à sec et ensuite redissous dans une solution contenant 10% (v/v) de diméthylformamide dans du toluène. De leur côté, les FMs étaient désorbés immédiatement après l'échantillonnage de manière à prévenir la perte d'isocyanates suite à des réactions secondaires. Les deux FMs de chaque cassette étaient désorbés simultanément dans un même récipient contenant 3,0 mL de la solution de diméthylformamide 10%. L'analyse des échantillons était effectuée par HPLC/ESI-MS/MS selon les paramètres présentés au Tableau 4:

Tableau 4. Paramètres HPLC et ESI-MS/MS

	HPLC		*ESI-MS/MS*
Colonne:	Phenomenex, Luna, C18(2) Longueur: 150 mm Diamètre interne: 2,0 mm Diamètre particules: 3 µm	ESI:	Potentiel de nébulisation: 4,00 kV Température capillaire: 220 °C Gaz de nébulisation: 483 Pa Gaz auxiliaire: 5 L min^{-1}
Débit:	0,2 mL min^{-1}	MS/MS:	Potentiel du capillaire: 4,2 V Potentiel lentille tubulaire: 42,5 V
Injection:	1 µL		Potentiel octapôle: -3,0 V Vitesse de balayage: 0,23 s
Phases mobiles:	ACN + 0,12% acide formique H_2O + 0,12 % acide formique		Bande passante: ± 0,1 amu Cellule à collision (Ar): 0,2 Pa
Gradient:	0-10 min → 10-70% ACN 10-20 min → 70% ACN		

La courbe de calibration a été dressée à partir de six solutions standard contenant de 0,026 à 1,04 µg(NCO) mL^{-1} en dérivé MOPIP du HDI et de 0,013 à 0.52 µg(NCO) mL^{-1} en dérivé MOPIP de chacun des monoisocyanates analysés. Les limites de détection instrumentales (LOD) calculées correspondent à trois fois l'écart-type des concentrations mesurées au point le plus bas de la courbe de calibration (n = 8).

Le taux de récupération lors de la préparation des échantillons a été évalué en ajoutant, sur chacun des deux filtres de six cassettes, 50 µL d'une solution contenant 3,87 µg(NCO) mL^{-1} des dérivés MOPIP des isocyanates analysés et dans six barboteurs, 66,7 µL de la même solution.

9 Résultats et discussion

9.1 Approche systémique pour l'identification des isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

9.1.1 Identification des produits de craquage thermique de la peinture automobile (Py/MS)

La Figure 10 présente les chromatogrammes ioniques obtenus lors de l'analyse de la peinture automobile par Py/MS. La courbe A montre le signal ionique total (signal provenant de l'ensemble des substances générées) alors que les courbes B à F montrent le signal obtenu pour des produits caractéristiques de chacune des étapes (différents rapports *m/z*).

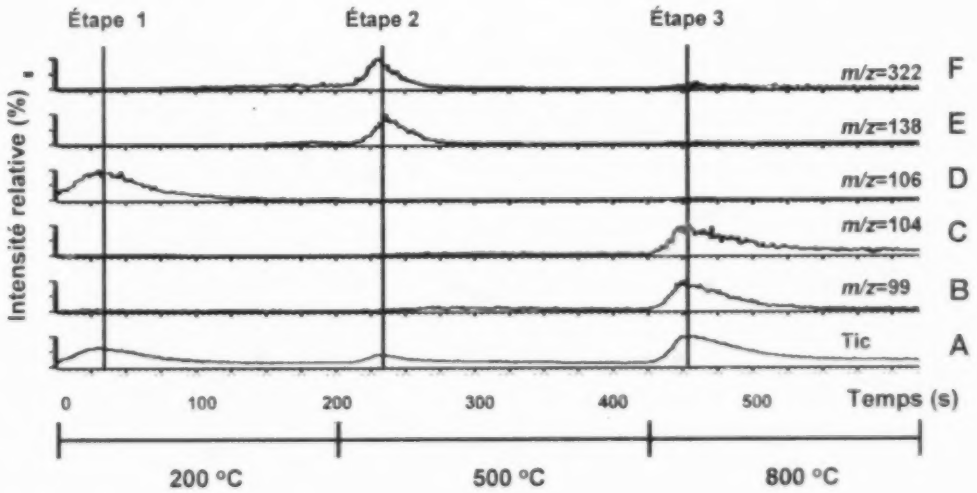


Figure 10. Chromatogramme ionique de la peinture automobile à base de polyuréthane (HDI); MAB(N_2); 200-800 °C (A = signal ionique total, B = isocyanate de butyle, C = styrène, D = xylène, E = fragment du *Bis*(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)-sébacate et F = 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphénol)

La Figure 11 présente le spectre de masse obtenu lors de la première étape de la pyrolyse à 200 °C. Uniquement du xylène et du triméthyle benzène ont été détectés. Ces solvants, utilisés lors de l'application de la peinture, sont demeurés trappés dans le réseau moléculaire lors de la polymérisation.

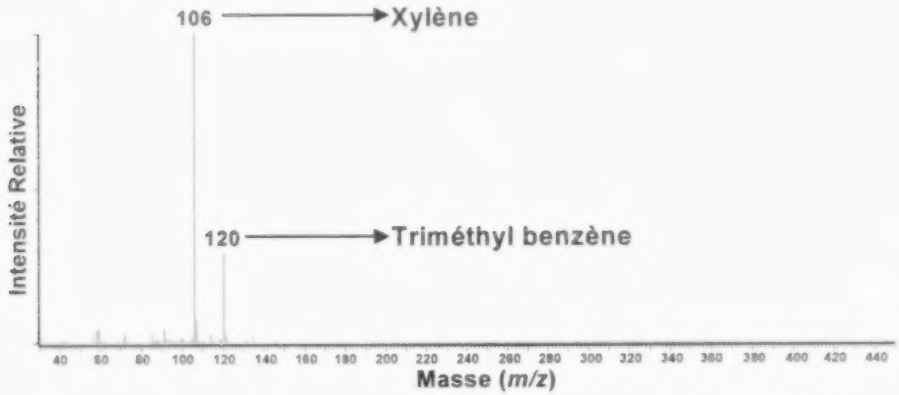


Figure 11. Spectre de masse de l'étape 1; peinture automobile; MAB(N_2); 200°C

Lors de la deuxième étape de la pyrolyse effectuée à 500 °C (Figure 12), deux stabilisateurs UV ont été détectés, le *Bis*(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)sébacate (BPPS) et le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphénol (BTPP). Plus de détails sur cette phase de la pyrolyse sont présentés à la référence [91].

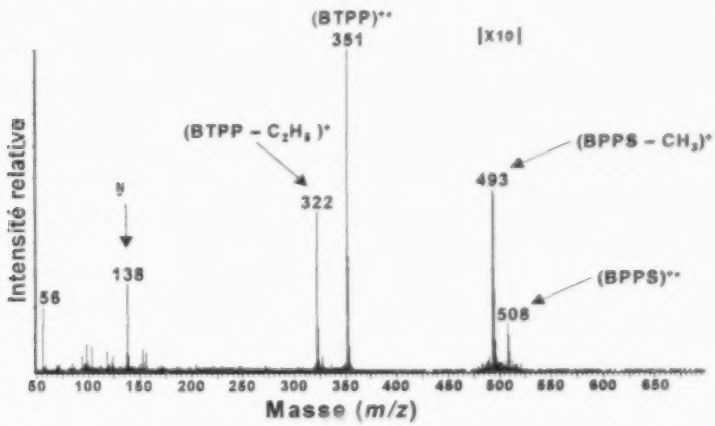


Figure 12. Spectre de masse de l'étape 2; peinture automobile; MAB(N_2); 500°C

C'est finalement lors de la troisième étape à 800 °C (Figure 13) que les isocyanates générés lors du craquage thermique de la peinture ont été détectés. De l'acide isocyanique (HNCO), de l'isocyanate de méthylène, de l'isocyanate d'éthylène, de l'isocyanate de propyle et de l'isocyanate de bytule ont ainsi été observés. Il y a aussi eu émission de styrène provenant de la dégradation du polyol acrylique présent dans la formulation de la peinture.

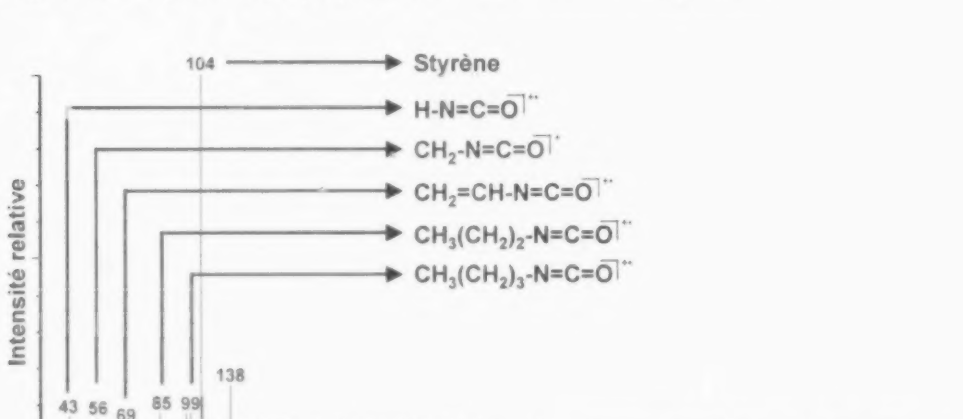


Figure 13. Spectre de masse de l'étape 3; peinture automobile; MAB(N_2); 800°C

9.1.2 Identification des isocyanates générés lors de la pyrolyse de la peinture automobile à pression atmosphérique (Fournaise DIN 53436)

Les échantillons obtenus lors de la pyrolyse, sous atmosphère d'azote de la peinture automobile dans la fournaise DIN 53436 ont été analysés par HPLC/ESI-MS/MS. En utilisant le mode balayage et en analysant les fragments MOPIP (*m/z* = 235 à 350 → 193), les dérivés MOPIP de l'ensemble des isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile ont pu être observés sur le même chromatogramme (Figure 14).

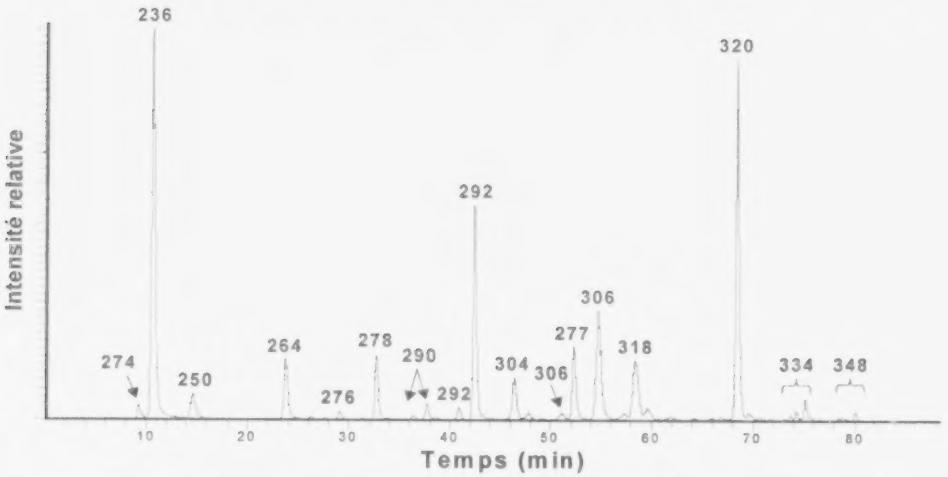


Figure 14. Chromatogramme; peinture automobile; DIN 53436 (N_2) 473 °C; mode balayage; tous les isocyanates (m/z = 235 à 350 → 193)

Tous les composés détectés, excepté celui à m/z = 274, peuvent se subdiviser en deux familles : les isocyanates aliphatiques et les isocyanates alcéniques. De son côté, le pic à m/z = 274, dû à son degré d'insaturation, correspond probablement au dérivé MOPIP de l'isocyanate d'allène ou de l'isocyanate de propyne.

La Figure 15A présente l'analyse des isocyanates aliphatique en mode réaction sélectionnée (SRM) (m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, 334, 348 → 193). Les dérivés MOPIP de l'acide isocyanique, du HDI, et de tous les isocyanates aliphatiques linéaires allant de l'isocyanate de méthyle à l'isocyanate de n-hexyle ont été détectés. De leur côté, les pics étiquetés par I-C4 à I-C8 correspondent à des isomères de structure des isocyanates aliphatiques linéaires présentant de 4 à 8 atomes de carbone dans la chaîne latérale. Ces résultats prouvent que des réactions secondaires d'isomérisation peuvent se produire lors de la dégradation thermique à pression atmosphérique. De plus, les molécules de HDI utilisées lors de la polymérisation, ne possédant que six atomes de carbone dans la chaîne carbonée, la formation de I-C7 et de I-C8 ne peut donc s'expliquer que par l'addition de groupements méthylène ou éthylène.

La Figure 15B présente le chromatogramme obtenu lors de l'analyse de standards des dérivés MOPIP des isocyanates aliphatiques linéaires. Les temps de rétention mesurés ont permis de valider l'identification de ces substances dans l'échantillon obtenu lors de la pyrolyse de la peinture automobile.

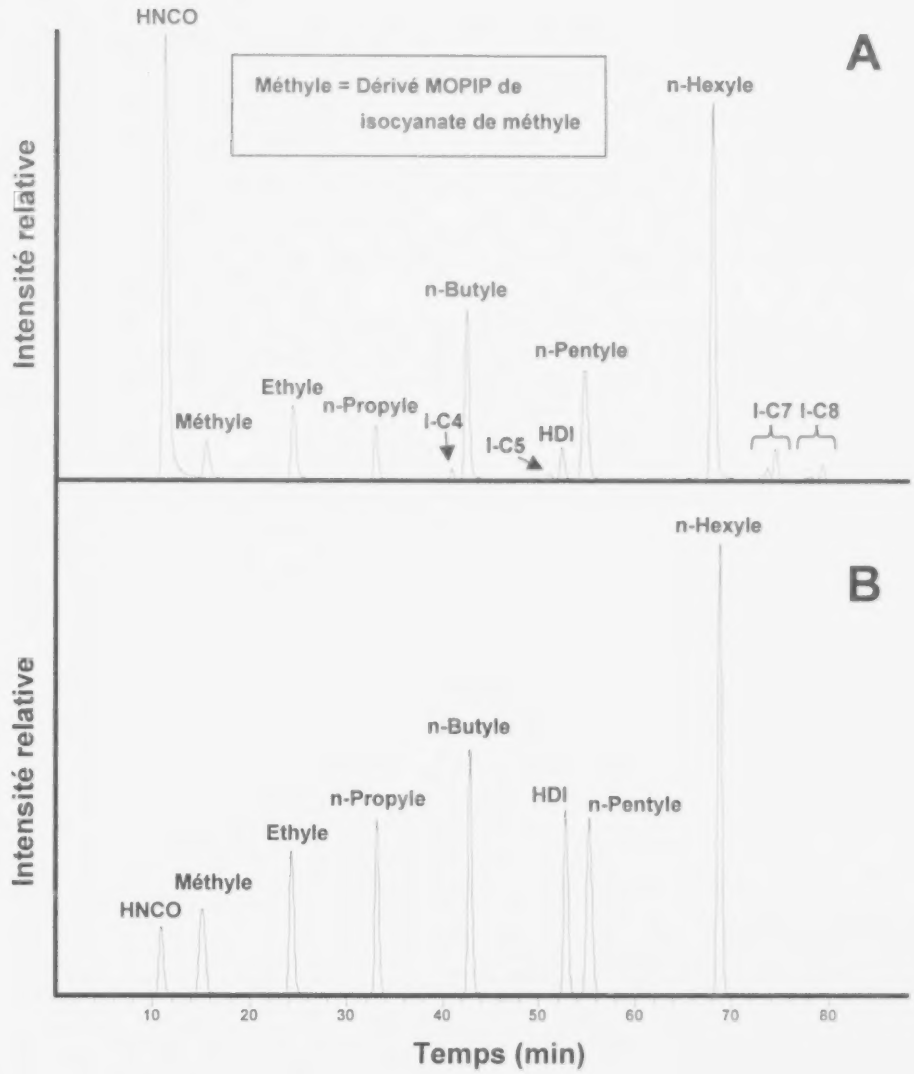


Figure 15: (A) Chromatogramme; peinture automobile; mode SRM; isocyanates aliphatiques; (m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, 334, 348 → 193). (B) Chromatogramme; dérivés MOPIP des isocyanates aliphatiques linéaires (standards); mode SRM; (m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320 → 193)

Lors de la pyrolyse, plusieurs isocyanates contenant une double liaison sur la chaîne carbonée ont été générés. La Figure 16 présente l'analyse de ces isocyanates alcéniques en mode SRM (m/z = 276, 290, 304, 318, 332, 346 → 193). Les dérivés MOPIP de tous les isocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'octylène ont été observés. Plusieurs isomères de structure étaient présents pour chacun de ces isocyanates.

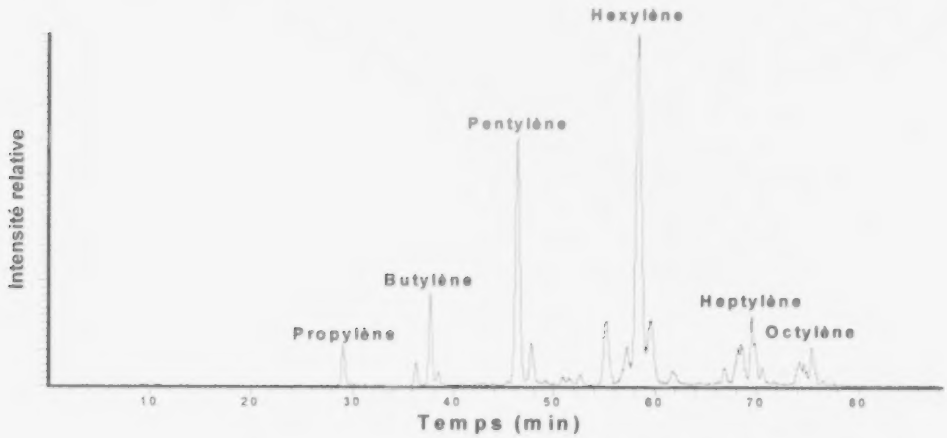


Figure 16. Chromatogramme; peinture automobile; DIN 53436 (N_2) 473 °C; mode SRM; isocyanates alcéniques (m/z = 276, 290, 304, 318, 332, 346 → 193)

Jusqu'à présent, la formation des isocyanates alcéniques ainsi que des isomères de structure des isocyanates aliphatiques linéaires n'a été mentionnée dans aucune autre étude. Selon la Figure 13, l'abondance relative de ces isocyanates est inférieure à celle des isocyanates aliphatiques linéaires, mais n'est toutefois pas négligeable. Excepté l'isocyanate d'éthylène, tous les isocyanates détectés avec le Py/MAB-Tof ont aussi été détectés avec la fournaise DIN 53436 ce qui montre la cohérence des résultats. De plus, l'isocyanate de méthylène radicalaire, détecté lors des expériences de Py/MS, peut être la source de réactions en chaîne radicalaires ayant conduit à la formation des isomères de structure et des isocyanates alcéniques lors de l'expérience effectuée à pression atmosphérique avec la fournaise DIN 53436.

9.1.3 Identification des isocyanates générés lors de la combustion, avec flamme, de la peinture automobile à pression atmosphérique (Fournaise DIN 53436)

Lorsque la combustion avec flamme de la peinture automobile, effectuée dans la fournaise DIN 53436, tous les isocyanates détectés précédemment lors de la pyrolyse en atmosphère inerte ont été observés, mais à des concentrations environ dix fois plus faibles. L'oxygène a probablement détruit une portion importante des isocyanates lors de réactions d'oxydation complète.

9.2 Élaboration et validation d'une technique d'échantillonnage pour les isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile

Les résultats obtenus lors de la comparaison des trois techniques d'échantillonnage développées sont présentés à la Figure 17. Les concentrations totales en fonctions NCO (excluant HNCO qui n'entre pas dans la norme du HSE) mesurées sont 41,2 µg m^{-3} pour les FMs, 42,7 µg m^{-3} pour les systèmes barboteurs/FMs et 41,3 µg m^{-3} pour les barboteurs.

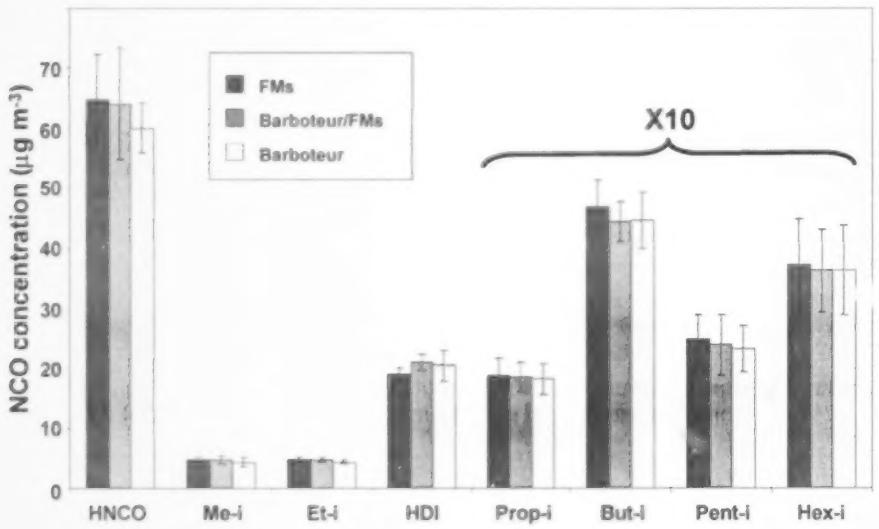


Figure 18. Comparaison entre les trois techniques d'échantillonnage pour la collection des huit isocyanates émis le plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture automobile.

La comparaison des systèmes d'échantillonnage a ainsi été effectuée à environ deux fois la VEMP du HSE, ce qui correspond à la concentration la plus élevée de la zone d'échantillonnage visée. Selon les incertitudes mesurées pour chacun des isocyanates ($\pm\sigma$, n = 6) et montrées à la Figure 17, aucune différence significative n'a été observée entre les trois systèmes d'échantillonnage concernant leur efficacité de collection. Une mauvaise efficacité de collection des FMs ou des barboteurs aurait été détectée par une augmentation de l'efficacité de collection relative du système barboteur/FMs, car les FMs et les barboteurs n'ont pas les mêmes lacunes. En effet, les MFs peuvent être déficients en présence de grandes particules (> 10 µm), alors que les barboteurs peuvent être déficients en présence de petites particules (< 2 µm).

Bien que les trois techniques d'échantillonnage aient présenté des taux de récupération similaires, les cassettes (FMs) seront préférées pour les échantillonnages sur le terrain, car elles ne contiennent pas de solvants, sont moins fragiles et plus pratiques que les barboteurs.

En milieu de travail, plusieurs facteurs comme le procédé industriel, la température et la ventilation peuvent affecter la granulométrie des aérosols ainsi que leur contenu en isocyanates au moment de l'échantillonnage. Pour cette raison, l'efficacité de collection des cassettes contenant deux FMs devra être vérifiée en milieu de travail sous différentes conditions de dégradation thermique pour confirmer les résultats obtenus au laboratoire.

Le Tableau 5 résume les paramètres analytiques de la méthode HPLC/ESI-MS/MS développée pour analyser les huit isocyanates émis les plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture automobile.

Tableau 5. Paramètres analytiques pour les isocyanates

Paramètres	HNCO	Me-i	Et-i	Prop-i	But-i	Pent-i	Hex-i	HDI
Facteur de corrélation	0,9994	0,9993	0,9987	0,9974	0,9996	0,9990	0,9994	0.9993
Reproductibilité (%)	97,7	96,7	97,4	98,1	96,3	97,6	97,4	95,4
Précision (%)	96,0	96,7	96,8	98,0	96,8	97,0	96,7	94,9
LOD (ng(NCO) mL^{-1})	3,0	2,6	2,5	1,8	2,3	2,3	2,2	2,9
LOD (µg(NCO) m^{-3})*	0,60	0,52	0,49	0,37	0,46	0,46	0,44	0,59
Récupération, FMs (%)	96,6±5,9	99,1±2,2	96,6±1,9	95,2±1,4	96,7±3,0	96,4±3,1	95,8±3,0	95,0±3,0
Récupération, barboteurs (%)	101,1±3,5	94,0±1,9	94,3±1,8	91,9±2,5	95,4±2,3	97,2±2,8	95,6±3,1	94,6±3,0

* Pour un échantillon d'air de 15 L lorsque les filtres sont désorbés dans 3 mL de solution

10 Conclusion

Une approche systémique permettant d'étudier les différentes phases de la combustion des polymères en général a été élaborée et appliquée à la peinture automobile. Cette approche a permis de suivre, étape par étape, les transformations subies par les isocyanates générés lors du craquage thermique de la peinture avant leur émission dans l'air.

Lors de la première étape de l'approche systémique, des expériences de Py/MAB(N_2)-MS ont permis d'identifier les principaux isocyanates formés lors du craquage thermique de la peinture automobile, à une température nominale de 800 °C, qui sont les isocyanates de méthylène, d'éthylène, de propyle et de butyle, ainsi que l'acide isocyanique (HNCO). Des solvants ainsi que des stabilisateurs UV contenus dans la peinture ont aussi été identifiés.

De son côté, la deuxième étape de l'approche systémique a permis d'observer comment les isocyanates générés lors du craquage thermique peuvent se transformer suite à des réactions secondaires (intra- et intermoléculaires) survenant à pression atmosphérique. Pour ce faire, la pyrolyse du polymère a été effectuée dans une fournaise de laboratoire de type DIN 53436 en atmosphère inerte. Le HNCO, le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI), les isocyanates aliphatiques allant de l'isocyanate de méthyle (Me-i) à l'isocyanate d'hexyle (Hex-i), les isocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène ainsi que différents isomères de structure de ces isocyanates ont été détectés.

La troisième étape de l'approche systémique consistait à étudier l'effet de l'oxygène sur les isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture. Pour ce faire, la combustion, avec flamme, de la peinture a été réalisée dans la fournaise DIN 53436. Tous les isocyanates détectés lors de l'étape précédente ont été observés, mais à des concentrations environ dix fois plus faibles.

Après avoir identifié les isocyanates émis lors de la combustion de la peinture automobile à partir de l'approche systémique, une technique d'échantillonnage a été développée et validée pour la collection des huit isocyanates (HNCO, HDI, Me-i à Hex-i) émis le plus abondamment lors des expériences avec la fournaise DIN 53436. Cette technique d'échantillonnage utilise des cassettes contenant deux filtres de fibre de verre imprégnés avec une solution contenant 10 mg mL^{-1} de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP). Ces cassettes sont facilement utilisables sur les lieux de travail, comparativement aux barboteurs, car elles sont légères et elles ne contiennent pas de solvants toxiques et inflammables. La méthode HPLC/ESI-MS/MS développée pour l'analyse des dérivés MOPIP des huit isocyanates permet des limites de détection se situant entre 0,37 et 0,60 µg de fonctions NCO par m^3 d'air pour des échantillons de 15 L d'air lorsque les filtres sont désorbés dans 3 mL de solution.

11 Travaux futurs

Lors de la dégradation thermique de la peinture automobile en milieu de travail, plusieurs facteurs comme le procédé (soudure, meulage, ...), la température de dégradation et la ventilation peuvent affecter l'émission des isocyanates (concentration, granulométrie des aérosols, ...). Pour cette raison, l'efficacité de collection des cassettes contenant des filtres imprégnés de MOPIP devra être vérifiée en milieu de travail, lors de différents procédés de dégradation thermique, pour confirmer les résultats obtenus en laboratoire avec la fournaise DIN 53436.

Une fois validées sur le terrain, les cassettes avec des filtres imprégnés de MOPIP seront utilisées par les intervenants du réseau québécois de prévention pour évaluer la qualité de l'air dans les différentes entreprises du Québec où la dégradation thermique de peinture automobile peut survenir. Les mêmes types de peinture sont également utilisés pour d'autres types de véhicules comme des avions, des trains, des camions et des autobus.

Les résultats obtenus avec la fournaise DIN 53436 montrent la grande variété des isocyanates pouvant être émis lors de la dégradation thermique de la peinture automobile. Lors d'analyses de routine, la détermination de l'ensemble de ces isocyanates peut devenir très laborieuse. Pour cette raison, un indicateur d'exposition, utilisant la concentration de seulement quelque isocyanates choisis selon leur abondance et leur toxicité, sera déterminé pour évaluer la qualité de l'air. Cette approche est déjà couramment utilisée lors de l'analyse de mélanges complexes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Finalement, l'approche systémique développée au cours de cette recherche sera utilisée pour étudier la dégradation thermique de d'autres polymères comme le caoutchoucs, le chlorure de polyvinyle (PVC) et des polymères à base de formaldéhyde.

12 Références

1. Mapp, C.E.; Butcher, B.T.; Fabbri, L.M. « Polyisocyanates and Their Prepolymers » dans *Asthma in the Workplace*, 2e édition, édité par: Bernstein, I.L.; Chan-Yeung, M.; Malo, J.-L.; Bernstein, D.I., Marcel Dekker: New York, 1999, p. 457-478.
2. Saunders, J.H.; Frisch, K.C. *Polyurethanes Chemistry and Technology. Part I. Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1962.
3. Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel (SIAP): Projet provincial isocyanates. 2000. Présidé par M. Jules Turcot (CSST), Québec, 27-28 septembre 2000.
4. Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2e édition, John Wiley & Sons: New York, 1990.
5. Allport, D.C.; Gilgert, D.S.; Outterside, S.M. « MDI, TDI and the Polyurethane Industry » dans *MDI & TDI: Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 11-23.
6. Ulrich, H. *Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons: New York, 1996.
7. Henriks-Eckerman, M.-L.; Välimaa, J.; Rosenberg, C. Determination of Airborne Methyl Isocyanate as Dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl)piperazine Derivatives by Liquid and Gas Chromatography, *Analyst* **2000**, *125*, 1949.
8. O'Connor, J.M.; Grieve, R.L.; McClellan, T.R. *Understanding Polyurethanes*, Formation présentée par SynUthane International Inc, Boston, 2001.
9. Ryhorczuk, D.O.; Aks, S.E.; Turk, J.W. Unusual Occupational Toxins, *Occup. Med.* **1992**, *7*, 567.
10. Kraw, M.; Tarlo, S.M. Isocyanate Medical Surveillance: Respiratory Referrals From a Foam Manufacturing Plant Over a Five-Year Period, *Am. J. Ind. Med.* **1999**, *35*, 87.
11. Sari-Minodier, I.; Charpin, D.; Signouret, M.; Poyen, D.; Vervloet, D. Prevalence of Self-Reported Respiratory Symptoms in Workers Exposed to Isocyanates, *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, *41*, 582.
12. Woellner, R.C.; Hall, S.; Greaves, I.; Schoenwetter, W.F. Epidemic of Asthma in a Wood Products Plant Using Methylene Diphenyl Diisocyanate, *Am. J. Ind. Med.* **1997**, *31*, 56.
13. Ferguson, K.; Gallie, A.; Ahmad, D.; Morgan, W. Asthma in Isocyanate Workers: How Often is it Related to Occupation?, *J. Occup. Health Safety* **1996**, *12*, 31.

14. Baur, X. Hypersensitivity Pneumonitis (Extrinsic Allergic Alveotis) Induced by Isocyanates, *J. Allergy Clin. Immunol.* **1995**, *95*, 1004.

15. Raulf-Heimsoth, M.; Baur, X. Pathomechanisms and Pathophysiology of Isocyanate-Induced Diseases-Summary of Present Knowledge, *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 137.

16. Thompson, T.; Belsito, D.V. Allergic Contact Dermatitis From a Diisocyanate in Wool Processing, *Contact Dermatitis* **1997**, *37*, 239.

17. Estlander, T.; Keskinen, H.; Jolanki, R.; Kanerva, L. Occupational Dermatitis From Exposure to Polyurethane Chemicals, *Contact Dermatitis*, **1992**, *27*, 161.

18. Wilkinson, S.M.; Cartwright, P.H.; Armitage, J.; English, J.S.C. Allecgic Contact Dermatitis From 1,6-diisocyanatohexane in an Anti-pill Finish, *Contact Dermatitis*, **1991**, *25*, 94.

19. Doe, J.E.; Hoffmann, H.D. Toluene Diisocyanate: An Assessment of Carcinogenic Risk Following Oral and Inhalation Exposure, *Toxicol. Ind. Health* **1995**, *11*, 13.

20. Schnorr, T.M.; Steenland, K.; Egeland, G.M.; Boeniger, M.; Egilman, D. Mortality of Workers Exposed to Toluene Diisocyanate in the Polyurethane Foam Industry, *Occup. Environ. Med.* **1996**, *53*, 703.

21. Hagmar, L.; Welinder, H.; Mikoczy, Z. Cancer Incidence and Mortality in Swedish Polyurethane Foam Manufacturing Industry, *Br. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 537.

22. Fuchs, S.; Valade, P. Étude clinique et expérimentale sur quelques cas d'intoxication par le Desmodur T, *Arch. Mal. Profess.* **1951**, *12*, 191.

23. Vandenplas, O.; Cartier, A.; Lesage, J.; Cloutier, Y.; Perrault, G.; Grammer, L.C.; Shaughnessy, M.A.; Malo, J.-L. Prepolymers of Hexamethylene Diisocyanate as a Cause of Occupational Asthma, *J. Allergy. Clin. Immunol.* **1993**, *91*, 850.

24. Vandenplas, O.; Cartier, A.; Lesage, J.; Perrault, G.; Grammer, L.C.; Malo, J.-L. Occupational Asthma Caused by a Prepolymer but not the Monomer of Toluene Diisocyanate (TDI), *J. Allergy Clin. Immunol.* **1992**, *89*, 1183.

25. Bernstein, J.A. Overview of Diisocyanate Occupational Asthma, *Toxicology* **1996**, *111*, 181.

26. Rioux, M. Présentation orale, Pneumologue des comités des maladies pulmonaires professionnelles, IRSST, Montréal, 7 novembre 2003.

27. Données non-publiées de la CSST.

28. Allport, D.C.; Blake, R.C.; Bastian, C.; Galavitz, C.; Gilbert, D.S.; Hurd, R.; Reeve, B.; Robert, W.; Outterside, S.M.; Solinas, A.; Walsh, D.; Walber, U.; Wolfson, H. «Handling MDI and TDI» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre 2003, p. 25-153.

29. Kimber, I. The Role of the Skin in the Development of Chemical Respiratory Hypersensitivity, *Toxicol. Lett.* **1996**, *86*, 89.

30. Von Burg, R. Toxicology Update, *J. Appl. Toxicol.* **1993**, *13*, 435.

31. Ferguson, J.S.; Schaper, M.; Alarie, Y. Pulmonary Effects of a Polyisocyanate Aerosol: Hexamethylene Diisocyanate Trimer (HDIt) or Desmodur-N (DES-N), *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1987**, *89*, 332.

32. Allport, D.C.; Davies, P.; Diller, W.F.; Doe, J.E.; Floc'h, F.; Hoffmann, H.D.; Katoh, M.; Lyon, J.P. «Health» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 155-203.

33. Gouvernement du Québec. *Règlement sur la qualité du milieu de travail*, Éditeur officiel du Québec: Québec, S-2.1, r.15, 1999.

34. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Diseace Control and Prevention. *Alert: Request for Assistance in Preventing Asthma and Death from Diisocyanate Exposure*, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, No. 96-111, 1996.

35. Health and Safety Executive General COSHH ACOP (Control of Substances Hazardous to Health). *Control of Substances Hazardous to Health Regulations 1994: Approved Codes of Practice L5*, 2e édition, HSE Books: Sheffield, Angleterre, 1997.

36. Tremblay, P.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Van Tra, H. Investigation of the Competitive Rate of Derivatization of Several Secondary Amines with Phenylisocyanate (PHI), Hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI), 4,4'-methylenebis(Phenyl Isocyanate) (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) in Liquid Medium, *Analyst* **2003**, *128*, 142.

37. Rudzinski, W.E.; Yin, J.; England, E.; Carlton, G. Determination of Hexamethylene Diisocyanate-Based Isocyanates in Spray-painting Operations: Part 2. Comparison of High Performance Liquid Chromatography with Capillary Zone Electrophoresis, *Analyst* **1999**, *124*, 119.

38. Key-Schwartz, R.J.; Tucker, S.P. An Approach to Area Sampling and Analysis for Total Isocyanates in Workplace Air, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 200.

39. Schmidtke, F.; Seifert, B. A Highly Sensitive High-Performance Liquid Chromatographic Procedure for the Determination of Isocyanates in Air, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, *336*, 647.

40. Tinnerberg, H.; Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G. Determination of Toluene Diisocyanate in Air Using Di-n-Butylamine and 9-N-Methyl-Aminomethyl-Anthracene as Derivatization Reagents, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1997**, *20*, 2207.

41. Rando, R.J.; Poovey, H.G. Development and Application of a Dichotomous Vapor/Aerosol Sampler for HDI-Derived Total Reactive Isocyanate Group, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 737.

42. Karoly, W.J. Stability Studies of Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) on Glass Fiber Filters, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1998**, *59*, 645.

43. Crespo, J.; Galan, J. Exposure to MDI During the Process of Insulating Buildings with Sprayed Polyurethane Foam, *Ann. Occup. Hyg.* **1999**, *43*, 415.

44. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines: Part 2. Toluene Diisocyanate and Aminoisocyanate and Toluenediamine After Thermal Degradation of a Toluene Diisocyanate-Polyurethane, *Analyst*, **1996**, *121*, 1101.

45. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines: Part 4. Determination of Aliphatic Isocyanates as Dibutylamine Derivatives Using Liquid Chromatography and Mass Spectrometry, *Analyst*, **1998**, *123*, 117.

46. Rudzinski, W.E.; Norman, S.; Dahlquist, B.; Greebon, K.W.; Richardson, A.; Locke, K.; Thomas, T. Evaluation of 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine for the Analysis of Isocyanates in Spray-Painting Operations, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, *57*, 914.

47. Rudzinski, W.E.; Yin, J.; Norman, S.H.; Glaska, D.A. Determination of Hexamethylene-Based Isocyanates in Spray-Painting Operations: Part 1. Evaluation of a Polyurethane Foam Sponge Sampler, *Analyst* **1998**, *123*, 2079.

48. Wu, W.S., Szklar, R.S.; Smith, R. Application of Tryptamine as a Derivatizing Agent for the Determination of Airborne Isocyanates: Part 7. Selection of Impinger Solvents and the Evaluation Against Dimethyl Sulfoxide Used in US NIOSH Regulatory Method 5522, *Analyst* **1997**, *122*, 321.

49. Key-Schwartz, R.J.; Tucker, S.P. An Approach to Area Sampling and Analysis for Total Isocyanates in Workplace Air, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 200.

50. Gagné, S.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Van Tra, H. Détermination de très faibles concentrations d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et de 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI) utilisés en milieu de travail, *Travail et Santé*, **2004**, *20*, 39.

51. Sangö, C.; Zimerson, E. A New Reagent for Determination of Isocyanates in Working Atmospheres by HPLC Using UV or Fluorescence Detection, *J. Liq. Chromatogr.* **1980**, *3*, 971.

52. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. Determination of Complexe Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines: Part 3. Methylene Diisocyanate, Methylenediphenylamino Isocyanate and Methylenediphenyldiamine and Structural Analogues after Thermal Degradation of Polyurethane, *Analyst*, **1997**, *122*, 275.

53. Streicher, R.P.; Kennedy, E.R.; Lorberau, C.D. Strategies for the Simultaneous Collection of Vapours and Aerosols with Emphasis on Isocyanate Sampling, *Analyst*, **1994**, *119*, 89.

54. Brenner, K.S.; Dharmarajan, V.; Maddison, P. «Sampling and Analysis» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 358-422.

55. Streicher, R.P.; Reh, C.M.; Key-Scwartz, R.J.; Schlecht, P.C.; Cassinelli, M.E.; O'Connor, P.F. Determination of Airborne Isocyanate Exposure: Considerations in Method Selection, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2000**, *61*, 544.

56. Brorson, T.; Skarping, G.; Renman, L.; Sangö, C. Test Atmospheres of Diisocyanates with Special Reference to Controlled Exposure of Humans, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1989**, *61*, 495.

57. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5521*, édité par Eller, P.M., 4e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1994.

58. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5522*, édité par Eller, P.M., 4e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1998.

59. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5525*, édité par Eller, P.M., 4e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1999.

60. ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of Gaseous Hexamethylene Diisocyanate (HDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in the Workplace. Designation: D6562-00*, West Conshohocken, PA, 2000.

61. ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of 2,4-Toluene Diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-Toluene Diisocyanate (2,6-TDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in the Workplace. Designation: D65932-96*, West Conshohocken, PA, 2000.

62. IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail), *Analyse du diisocynate d'hexaméthylène-1,6 (HDI) dans l'air sous forme gazeuse. Méthode 224-3*, Montréal, Canada, 1999.

63. IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail), *Analyse du diisocyanate de diphénylméthane-4,4 (MDI) dans l'air sous forme gazeuse. Méthode 237-2*, Montréal, Canada, 1999.

64. HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK, 1999.

65. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G.; Marand, A. Determination of Isocyanic Acid in Air, *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 432.

66. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G. Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines: Part 5. Determination of Low Molecular Weight Aliphatic Isocyanates as Dibutylamine Derivatives, *Analyst* **1998**, *123*, 1507.

67. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. Airborne Thermal Degradation Products of Polyurethane Coatings in Car Repair Shops, *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 462.

68. Dyer, E.; Newborn, G.E. Thermal Degradation of Carbamates of Methylenebis-(4-phenyl Isocyanate), *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5495.

69. Dyer, E.; Wright, G.C. Thermal Degradation of Alkyl N-Phenylcarbamates, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2138.

70. Dyer, E.; Read, R.E. Thermal Degradation of *O*-1-Hexadecyl *N*-1-Naphtylcarbamate and Related Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 4388.

71. Saunders, J.H. The Reactions of Isocyanates and Isocyanate Derivatives at Elevated Temperatures, *Rubber Chem. Technol.* **1959**, *32*, 337.

72. Thorne, M.P. The Thermal Decomposition of *t*-alkyl N-arylcarbamates: I. The effect of Ring Substituents, Can. *J. Chem.* **1967**, *45*, 2537.

73. Henriks-Eckerman, M.-L., Välimaa, J.; Rosenberg, C.; Peltonen, K.; Engström, K. Exposure to Airborne Isocyanates and Other Thermal Degradation Products at Polyurethane-Processing Workplaces, *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 717.

74. Reed, C. Evolved Gas Analysis of Polyurethane Foams by Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Br. Polym. J.* **1974**, *6*, 1.

75. Evans, N.; Williamson, J.E. Direct Pyrolysis Mass Spectrometry: Analysis of Polyurethane and Epoxy Resins, *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8A*, 1023.

76. Williamson, J.E.; Cocksedge, M.J.; Evans, N. Analysis of Polyurethane and Epoxy Resin Based Materials by Pyrolysis-Mass Spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1980**, *2*, 195.

77. Marshall, G.L. Pyrolysis-Mass Spectrometry of Polymers-II: Polyurethanes, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 439.

78. Lattimer, R.P.; Muenster, H.; Budzikiewicz, H. Pyrolysis Tandem Mass Spectrometry (Py-MS/MS) of a Segmented Polyurethane, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1990**, *17*, 237.

79. Gao, F.; Price, D.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. Laser Pyrolysis of Polymers and its Relation to Polymer Fire Behaviour, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 217.

80. Price, D.; Gao, F.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. Laser Pyrolysis/Time-of-Flight Mass Spectrometry Studies Pertinent to the Behaviour of Flame-Retarded Polymers in Real Fire Situations, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 403.

81. Lattimer, R.P.; Polce, M.J.; Wesdemiotis, C. MALDI-MS Analysis of Pyrolysis Products from a Segmented Polyurethane, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, *48*, 1.

82. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. Thermal Degradation of Polyurethanes Investigated by Direct Pyrolysis in the Mass Spectrometrer, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2161.

83. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethanes Investigated by Direct Pyrolysis in the Mass Spectrometer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1923.

84. Melin, J.; Johansson, R.; Bemgard, A.; Colmsjö, A. Construction and Evaluation of an Aerosol Generating Apparatus for Combustion Products from Polyurethane Foam, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2000**, *61*, 166.

85. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C. ; Bertrand, M.J. Investigating the Thermal Degradation of Polymers : A Systematic Approach, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* **2003**, 18, 724.

86. Martin, P.; Forest, A.; Peraldi, O.; Bertrand, M.J. *A Benchtop Mass Spectrometer Optimized for Pyrolysis Mass Spectrometry: Py/MAB-Tof*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.

87. Garcia, A.N.; Font, R.; Marcilla, A. Kinetic Studies of the Primary Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Pyroprobe 1000, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1992**, *23*, 99.

88. Funazukuri, T.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L. Products Distribution for Flash Pyrolysis of Cellulose in a Coil Pyrolyser, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *10*, 225.

89. Faubert, D.; Paul, G.J.C.; Giroux, J.; Bertrand, M.J. Selective Fragmentation and Ionization of Organic Compounds Using an Energy-Tunable Rare-Gas Metastable Beam Source, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *124*, 69.

90. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Comparison of EI and Metastable Atom Bombardment Ionization for the Identification of Polyurethane Thermal Degradation Products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 505.

91. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Temperature-Programmed Pyrolysis Hyphenated with Metastable Atom Bombardment Ionization Mass Spectrometry (TPPy/MAB-MS) for the Identification of Additives in Polymers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 1310.

92. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil I-Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur*, DIN: Berlin, Allemagne, 1981.

93. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil II-Verfahren zur Thermischen Zersetzung*, DIN: Berlin, Allemagne, 1986.

94. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil III-Entwurf-Verfahren zur Inhalations-Toxikologischen Untersuchung Thermischer Zersetzungsprodukte*, DIN: Berlin, Allemagne, 1989.

95. ISO (International Organization for Standardization), *ISO Technical Report 9122-4: Toxicity Testing of Fire Effluents-Part 4: The Fire Model (Furnaces and Combustion Apparatus Used in Small-scale Testing)*, ISO: Genève, Suisse, 1993.

96. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Identification of the Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 791.

13 Diffusion et exploitation des résultats à date

13.1 Publications scientifiques

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Temperature-Programmed Pyrolysis Hyphenated with Metastable Atom Bombardment Ionization Mass Spectrometry (TPPy/MAB-MS) for the Identification of Additives in Polymers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 1310.

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Identification of the Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 791.

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Approche systémique visant l'identification des isocyanates émis lors de la combustion d'une peinture à base de polyuréthane *Travail et Santé* **2004**, *20(3)*, 35.

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. Comparison of EI and Metastable Atom Bombardment Ionization for the Identification of Polyurethane Thermal Degradation Products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 505.

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C. ; Bertrand, M.J. Investigating the Thermal Degradation of Polymers: A Systematic Approach, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* **2003**, 18, 724.

13.2 Thèse de doctorat

Boutin, Michel (2004) « Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile», thèse de doctorat, Université de Montréal, 176 p.

13.3 Communications scientifiques

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2004) Temperature-Programmed Pyrolysis Hyphenated with Metastable Atom Bombardment Ionization Mass Spectrometry (TPPy/MAB-MS) for the Identification of Additives in Polymers. 52nd ASMS Conference, Nashville.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2004) Determination of the Aliphatic Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint as 1-(2-Methoxyphenyl)piperazine. 52nd ASMS Conference, Nashville.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2004) Détermination des isocyanates aliphatiques de faible masse moléculaire générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane. 72^{e} congrès de l'acfas, Montréal.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2003) Identification of Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Paint Using HPLC/MS/MS. 51st ASMS Conference, Montréal.

Boutin. M., Lesage, J., Ostiguy, C., Bertrand, M.J. (2003) Identification des isocyanates générés lors de la combustion d'une peinture automobile à base de polyuréthane par HPLC/APCI/MS/MS. CBGRC, Université Concordia, Montréal.

Boutin. M., Lesage, J., Ostiguy, C., Bertrand, M.J. (2003) Approche systémique visant l'identification des isocyanates émis lors de la combustion d'une peinture automobile. 25e Congrès de l'AQHSST, Trois-Rivières.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2003) Utilisation de la spectrométrie de masse et d'une fournaise de laboratoire pour étudier la dégradation thermique d'une peinture automobile. 71e congrès de l'acfas, Rimouski.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., et Bertrand, M.J. (2002) Identification of Products Generated During the Pyrolysis of Polyurethane-Based Car Paint Using Py-MAB-Tof Analysis. 50th ASMS Conference, Orlando.

Boutin. M., Lesage, J., Ostiguy, C., Bertrand, M.J. (2002) L'étude des réactions primaires de dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane par spectrométrie de masse (MAB). CBGRC, Université Concordia, Montréal. (Travaux de doctorat, présentation orale et résumé de conférence).

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., Obarewicz, S. et Bertrand, M.J. (2001) A Comparative Study of EI and MAB Ionization for the Analysis of Thermal Degradation Products for a MDI-based Polyurethane. 49th ASMS Conference, Chicago.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., Obarewicz S. et Bertrand, M.J. (2001) Identification des produits émis lors de la combustion des polyuréthanes par spectrométrie de masse. 23e Congrès de l'AQHSST, Hull.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., Obarewicz et Bertrand, M.J. (2001) Identification des produits émis lors de la combustion d'une peinture automobile par spectrométrie de masse. Colloque thématique de l'IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail du Québec) portant sur les mutations des milieux de travail et les changements de paradigme dans la recherche en santé et en sécurité du travail, Montréal.

Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., Obarewicz, S. et Bertrand, M.J. (2001) Détude de la dégradation thermique d'un polyuréthane par spectrométrie de masse (Py/MAB/Tof). 69e congrès de l'acfas, Sherbrooke.